INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs

Centre d'études supérieures
de raffinage et de génie chimique

Procédés de pétrochimie

Caractéristiques techniques et économiques

TOME 1

Le gaz de synthèse et ses dérivés.
Les grands intermédiaires hydrocarbonés.

A. Chauvel
Ingénieur ENSIC, Docteur ingénieur, Professeur à l'ENSPM,
Chef du département Evaluation de l'IFP

G. Lefebvre
Docteur ès sciences physiques, Professeur à l'ENSPM,
Ingénieur principal au département Evaluation de l'IFP

L. Castex
Documentaliste à l'IFP

Préface de **P. Leprince**
Directeur
Economie et Evaluation
Relations Extérieures
Institut Français du Pétrole

1985 · 2[e] EDITION ENTIEREMENT REFONDUE

ÉDITIONS TECHNIP
27 rue Ginoux
75737 Paris Cédex 15

ISBN 2.7108-0484-0 (Edition complète)
ISBN 2.7108-0485-9 (Tome I)

PREFACE

Depuis 1971, date de la première édition de cet ouvrage, l'industrie pétrochimique a connu des bouleversements qui sont la conséquence des deux chocs pétroliers et de la récession économique qui ont frappé à des degrés divers et à des moments différents la plupart des nations. Ainsi, la pétrochimie a subi à la fois un renchérissement des prix de ses matières premières et une modification de ses marchés.

LES MATIERES PREMIERES

En ce qui concerne le choix des matières premières, on distinguait dans les années 60 deux orientations. Il était classique alors d'exposer que les Etats-Unis avaient bâti leur développement pétrochimique sur l'éthane ; en effet, l'exploitation des importants gisements de gaz naturel nécessaires à la satisfaction de leurs besoins énergétiques fournissait dans de bonnes conditions économiques un sous-produit, l'éthane, bien adapté à la fabrication d'éthylène.

Au contraire, l'Europe et le Japon, pays dans lesquels les gisements de gaz naturel étaient de faible importance, avaient basé leur pétrochimie sur le naphta, considéré alors comme un sous-produit du raffinage du pétrole brut. A cette époque, la demande en fractions lourdes du pétrole, et principalement en fuel lourd pour la production d'électricité, laissait disponibles de grandes quantités de naphta qui ne trouvaient pas de débouchés suffisants dans la fabrication des carburants. Ainsi, le prix du naphta était voisin de celui d'un combustible, 18 $/t en avril 1971. C'est grâce à ce contexte économiquement favorable que la pétrochimie européenne et japonaise a connu un développement très spectaculaire, non seulement en ce qui concerne les dérivés de l'éthylène, mais aussi ceux du propylène, du butadiène et du benzène, coproduits du vapocraquage de naphta. Cette situation a eu pour conséquence une augmentation rapide de la consommation en produits pétrochimiques, si bien que le naphta devenait dès l'année 1972 et le début 1973 un produit si recherché qu'on enregistrait une croissance sensible de son prix : 42 $/t en avril 1972 sur le marché de Rotterdam et 65 $/t en juillet 1973. La crise pétrolière de fin 1973 a amplifié le phénomène ; le prix du naphta passait alors rapidement à 130 $/t fin 1974 ; il atteint aujourd'hui 240 $/t.

Même si l'on tient compte de l'inflation, qui a provoqué un doublement des prix entre 1971 et 1984, on observe que sur cette période le prix du naphta a triplé en valeur réelle. Cette situation a conduit les industriels de la pétrochimie à rechercher d'autres

matières premières qui pouvaient présenter une meilleure adéquation économique avec les besoins du marché. On a ainsi observé depuis 1971 une tendance à l'utilisation de fractions plus lourdes, issues du raffinage du pétrole, comme le gazole atmosphérique et même le gazole lourd. Plus récemment, à la suite d'une meilleure récupération des gaz associés dans les gisements de pétrole du Moyen-Orient, et de celle des gaz condensables dans les gisements de gaz (mer du Nord, Indonésie), la pétrochimie européenne et japonaise s'est orientée vers l'utilisation de propane-butane, souvent en mélange avec le naphta, et même d'éthane pour les pays riverains de la mer du Nord. Mais, comme la disponibilité et le prix de ces nouvelles matières premières, gazole aussi bien que gaz de pétrole liquéfié, pouvaient être incertains et susceptibles de variation conjoncturelle, on a vu se développer des vapocraqueurs flexibles capables de traiter dans une même unité des matières premières différentes, que l'opérateur choisit en fonction des prix et des besoins des unités en aval. Enfin, la tendance des pays producteurs de pétrole et de gaz à s'intégrer de plus en plus vers l'aval en fabriquant des produits élaborés a eu pour conséquence la construction, au Moyen-Orient en particulier, de nouvelles installations de production d'éthylène par craquage d'éthane et de fabrication de méthanol à partir de gaz associés. Comme les capacités de ces usines dépassent de loin les besoins locaux, leurs produits, bénéficiant d'une matière première bon marché, sont susceptibles de concurrencer les fabrications des pays industriels.

Une situation analogue risque aussi d'apparaître avec l'exploitation progressive des importants gisements de gaz naturel de l'Est du Canada. Cette évolution, dont l'effet est encore faible aujourd'hui, peut conduire dans le futur à un déplacement graduel des centres de production des produits de base de la pétrochimie.

Ainsi, d'exportateurs, l'Europe et le Japon pourraient vers les années 1990, devenir importateurs de dérivés de l'éthylène.

LES MARCHES

Les marchés dans le monde, pendant la période 1971-1984, ont été très profondément perturbés par la récession économique et par l'évolution à la hausse des coûts de production, consécutive à la croissance des prix des matières premières pétrolières.

Cet accroissement des coûts a affecté particulièrement les marchés des grands intermédiaires dans les pays en voie de développement. En effet, on estimait dans les années 60 que le faible coût des dérivés pétrochimiques, engrais et polymères principalement, devait être pour la fin du siècle un élément décisif de la croissance industrielle de ces pays. Les prévisions faites à cette époque sont loin de devoir se réaliser. On peut en attribuer la raison d'abord au poids du prix de la matière première dans le coût final du produit ; il représente aujourd'hui 85 % du coût opératoire d'un vapocraqueur, alors qu'en 1973 il n'intervenait que pour 48 %. Ensuite, pour la même période, les

investissements ont été multipliés par 4 en monnaie courante et par 1,6 en monnaie constante. De ce fait, les dérivés pétrochimiques ont perdu pour ces pays une partie de leur caractère de produits bon marché, capables d'une large diffusion.

Dans les pays industrialisés, le poids de la crise économique a eu pour conséquence un ralentissement de la consommation, de telle sorte que les capacités de production restent très fortement excédentaires par rapport aux besoins, ce qui pèse lourdement sur l'équilibre financier des entreprises.

LES TECHNIQUES

Malgré cette situation qui n'incite pas à l'optimisme, les années 70 ont connu une amélioration et une adaptation constantes des techniques de fabrication. Il s'agit d'abord de perfectionnements souvent décisifs dans le contexte d'économie de produits pétroliers ; les rendements ont été accrus et les consommations énergétiques ont été réduites. Le domaine dans lequel on a observé l'évolution la plus significative est celui des catalyseurs, dont les performances ont été constamment améliorées grâce aux progrès réalisés dans la connaissance de leur mode d'action.

Ainsi, dans la synthèse de l'ammoniac, les catalyseurs à base d'oxydes mixtes ont permis un nouveau pas vers des conditions opératoires (abaissement de la pression) qui se rapprochent des conditions thermodynamiques optimales. Des systèmes catalytiques de même type, à haute productivité massique, ont entraîné une diminution allant jusqu'à 35 % de la taille du réacteur de synthèse de l'acrylonitrile par ammoxydation. Il faut aussi mentionner le développement important qu'ont connu les zéolites artificielles (tamis moléculaires) en tant que catalyseurs. En les utilisant soit comme support de métaux précieux, soit en substitution des silico-alumines classiques, on a obtenu des systèmes catalytiques d'activité et de sélectivité très supérieures dans les procédés de transformation des hydrocarbures aromatiques (isomérisation des xylènes, dismutation du toluène), dans l'alkylation du benzène et même dans l'oxychloration de l'éthane en chlorure de vinyle.

Le développement industriel de la catalyse homogène à base de rhodium, dont la synthèse de l'acide acétique par carbonylation du méthanol est l'exemple le plus spectaculaire, possède encore aujourd'hui un potentiel considérable. Même si la commercialisation de nouveaux procédés (production directe d'éthylèneglycol à partir de mélange de synthèse, homologation des alcools) reste freinée par une situation économique toujours défavorable, nul doute que des progrès notables doivent en être attendus qui bénéficieront à la production de nombreux composés oxygénés de base de la pétrochimie.

Dans la période 1971-1984, des innovations technologiques ont permis des gains importants ; ils ont pour origine une nouvelle optimisation entre les dépenses d'énergie, les consommations de matières premières et les investissements. Un des exemples

les plus significatifs est la baisse de consommation de gaz naturel enregistrée dans la production d'ammoniac (28.10^6 kJ/t contre 34.10^6 kJ/t) et de méthanol (32.10^6 kJ/t contre $37{,}5.10^6$ kJ/t).

En plus des améliorations des procédés existants, il faut aussi mentionner les nouvelles techniques. La première édition de cet ouvrage présentait 70 procédés. Celle-ci en comprend 140. Certes, tous ne sont pas des innovations. Beaucoup sont des versions différentes d'une même réaction chimique ou d'une méthode de séparation déjà pratiquée. D'autres, plus innovateurs, ne se sont imposés que lentement ; leur pénétration industrielle a été freinée par le ralentissement de l'expansion économique : nouveaux solvants dans la distillation extractive pour la production de benzène, métathèse des oléfines (Shell), oléfines pour synthèse oxo (Dimersol, I.F.P.), adiponitrile par hydrocyanuration directe du butadiène (Du Pont) ou par transformation de l'hexanediol-1,6 (Celanese), lauryllactame à partir de cyclododécane (ATO, Hüls).

Parallèlement, les techniques de séparation et de purification de produits issus des transformations chimiques ont acquis une importance de plus en plus grande, à mesure que de nouvelles exigences de pureté des composés intermédiaires devenaient nécessaires pour améliorer les qualités des produits finis, en particulier des polymères. Pour répondre à cette évolution, de nouvelles techniques sont apparues : extraction du paraxylène et du butène-1 (U.O.P., Toray) par adsorption sélective sur tamis moléculaire, purification de l'hydrogène par perméation ou par adsorption sur solide (Union Carbide, Linde), production d'oxyde de carbone par absorption dans un solvant (Tenneco). Enfin, la cryogénie, jusqu'alors réservée à des cas particuliers (effluent de vapocraquage, distillation de l'air), s'est généralisée aux séparations des gaz industriels, à la suite des progrès réalisés dans les transferts de chaleur à basse température.

A côté de ces procédés, qui s'adressent à des intermédiaires de grand tonnage, il faut mentionner le développement de produits déjà connus en 1971 mais qui, grâce à des applications nouvelles, sont devenus des dérivés essentiels de la pétrochimie : butène-1, copolymère dans la fabrication du polyéthylène linéaire basse densité, butanol tertiaire, sous-produit de la fabrication d'oxyde de propylène, qui est recherché comme additif des carburants, butanediol-1,4 et diméthylolcyclohexane pour la fabrication de polyesters de spécialité.

*

* *

Ce panorama fait apparaître le dynamisme innovateur de la pétrochimie qui, en dépit de la crise, a su perfectionner ses techniques pour les adapter aux circonstances économiques. Malgré l'optimisme de cette remarque, il ne faut pas sous-estimer les difficultés du futur : transfert des centres de production vers les pays producteurs de pétrole, résorption des surcapacités de production, redistribution des marchés, développement de nouveaux produits.

Dans ce contexte, les décisions d'investissements nécessiteront une bonne connaissance de la valeur technique et économique des technologies disponibles.

Il me semble que cet ouvrage, que les auteurs ont voulu à la fois complet et précis, sera un guide puissant pour les ingénieurs dans leurs analyses techniques et économiques des nouveaux projets de la pétrochimie.

P. LEPRINCE
Directeur
Economie et Evaluation
Relations Extérieures
à l'I.F.P.

TABLE DES MATIERES

TOME II

LES GRANDS INTERMEDIAIRES OXYGENES, CHLORES ET NITRES

INTRODUCTION

Le développement de la chimie moderne depuis trente ans démontre très largement que le pétrole et le gaz naturel sont des matières premières de choix pour la synthèse de la plupart des produits chimiques de grande consommation. En effet, outre qu'ils ont été et sont encore très largement disponibles, ils sont formés, notamment dans le cas du pétrole, d'une grande variété de composés donnant accès à une multitude de structures hydrocarbonées possibles. Les processus biologiques et physico-chimiques qui ont contribué à leur formation ont fourni, à côté d'une certaine quantité d'hydrocarbures aromatiques, une grande proportion d'hydrocarbures saturés (paraffines et naphtènes). Or, ces composés ont en général une faible réactivité qui ne permet pas d'obtenir facilement les produits finis que l'on cherche. C'est pourquoi on procède, pour l'obtention de ces dérivés, à une succession d'opérations chimiques qui, dans la pratique, nécessitent de regrouper les installations, dans lesquelles elles se déroulent, au sein de véritables complexes pétrochimiques.

I. LES COMPLEXES PETROCHIMIQUES

Dans un premier temps, le but visé consiste à fabriquer, à partir des hydrocarbures pétroliers, divers types de produits de réactivité chimique élevée. Ce sont les **intermédiaires de première génération :**

. hydrogène, ammoniac, méthanol,
. hydrocarbures oléfiniques ou diéniques : éthylène, propylène, butadiène, isoprène, etc.,
. hydrocarbures aromatiques : benzène, toluène, styrène, xylènes, etc.,
. l'acétylène.

Dans un deuxième temps, il s'agit d'introduire, par une nouvelle série d'opérations chimiques, divers hétéroatomes qui doivent figurer dans la molécule finale : oxygène, azote, chlore, soufre. Il se forme ainsi les **intermédiaires dits de deuxième génération.**

Une dernière opération, enfin, permet d'accéder au produit recherché en précisant sa formulation afin que ses propriétés correspondent aux usages prévus. On obtient ainsi

les **matières plastiques,** les **fibres synthétiques,** les **engrais,** les **solvants,** les **élastomères,** les **insecticides,** les **détergents,** etc. La figure 0.1 permet d'illustrer les liens qui existent entre les matières premières pétrolières et les produits finis de grande consommation, en soulignant les principales filières d'obtention.

Certes, cette classification en trois étapes présente de nombreuses exceptions, et même diverses tendances se dessinent pour réduire le nombre des séquences de formation d'un produit fini donné.

Ainsi, l'éthylène, obtenu à partir des hydrocarbures du pétrole ou du gaz naturel, est aussi un monomère pour la formation directe d'une matière plastique comme le polyéthylène, ou d'un élastomère comme le caoutchouc éthylène-propylène-termonomère (E.P.T.). L'acide acétique, produit en plusieurs étapes à partir d'acétylène ou d'éthylène, est également issu directement de l'oxydation d'un mélange d'hydrocarbures saturés (essence légère).

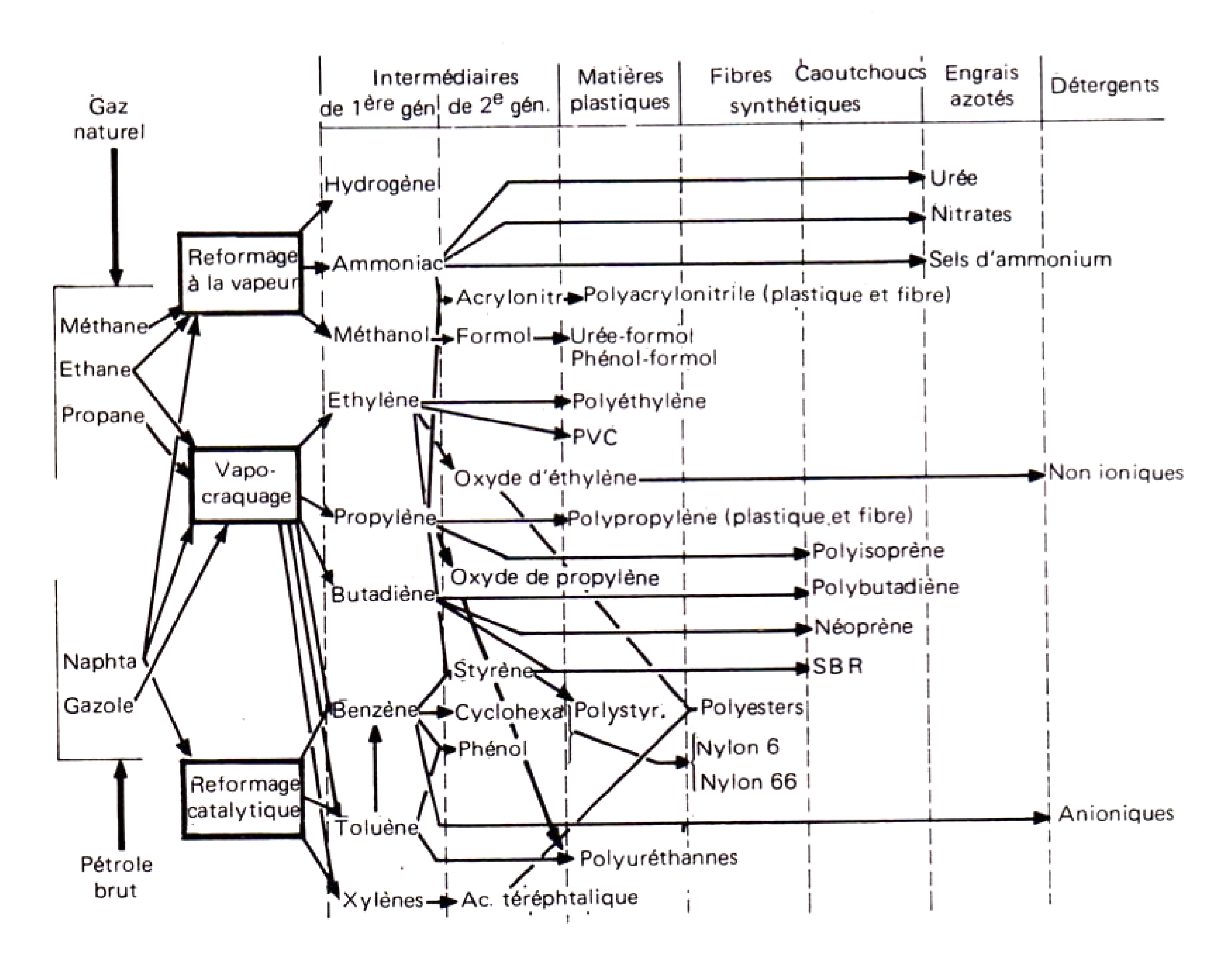


Fig. 0.1.

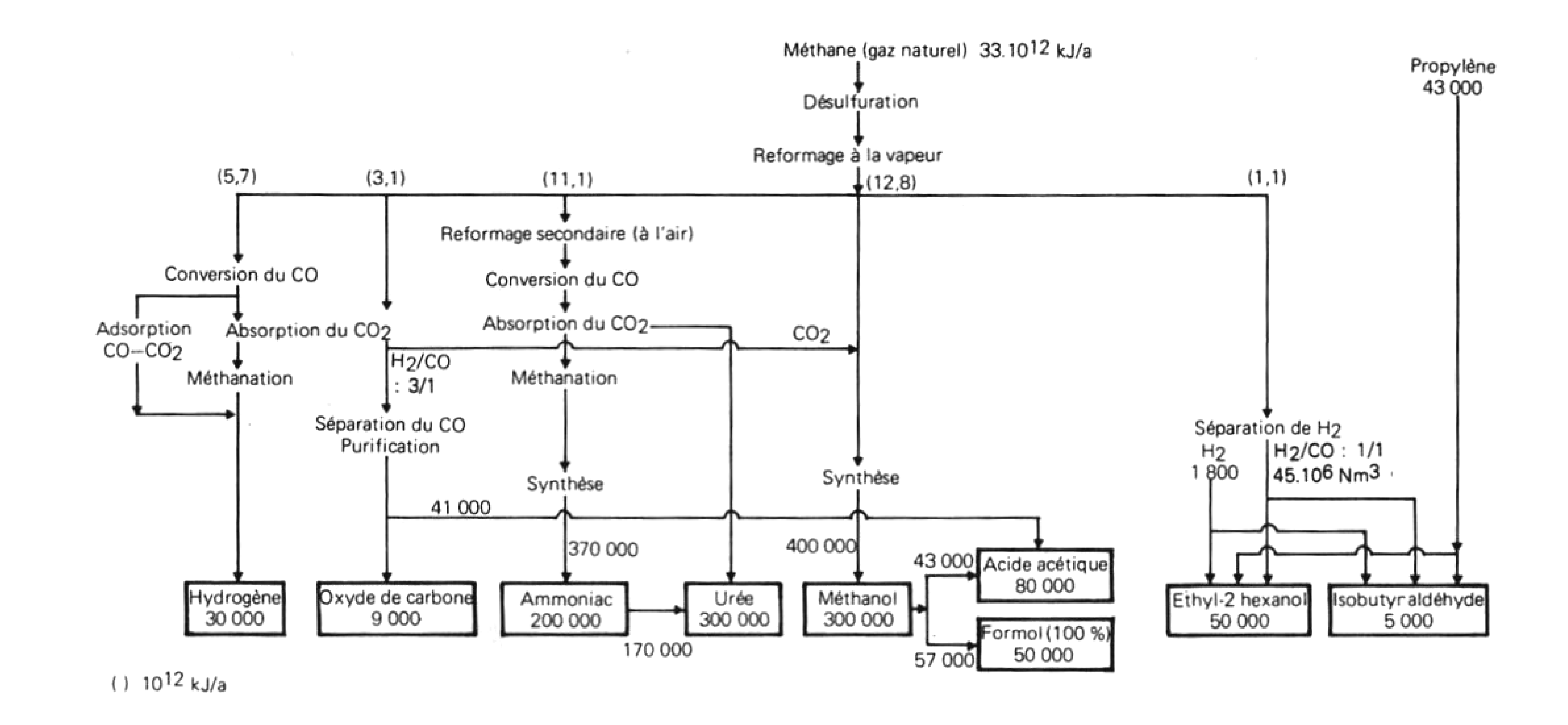


Fig. 0.2. Schéma de principe d'un complexe type reposant sur la production de gaz de synthèse (H_2–CO). Bilan (t et kJ/a).

Parfois au contraire, il faut un nombre élevé d'opérations pour franchir l'une ou l'autre des étapes ; ceci se produit par exemple dans la synthèse du formol. Il faut en effet procéder d'abord à l'oxydation des hydrocarbures en un mélange CO et H_2, dont la composition doit être ajustée par des transformations secondaires, puis à la recombinaison de ce mélange pour former le méthanol, enfin à une nouvelle oxydation ménagée du méthanol en formol.

Par ailleurs, les réactifs de base doivent eux aussi être utilisés sous une forme convenable. Ainsi, l'oxygène peut provenir soit de l'eau, soit de l'air : dans un certain nombre de cas, il faut procéder à un enrichissement de l'air en oxygène lorsqu'on ne veut pas inutilement transporter, chauffer, pour finalement éliminer, de grandes quantités d'azote. Ce dernier, pour sa part, trop peu réactif vis-à-vis des hydrocarbures, doit le plus souvent être au préalable transformé en ammoniac ou en acide nitrique, ou même en acide cyanhydrique. Le chlore, quant à lui, provient de l'électrolyse des chlorures alcalins. Mais on peut aussi employer l'acide chlorhydrique en conjonction avec l'oxygène. Cette réaction, l'oxychloration, est d'un grand intérêt surtout pour la synthèse du chlorure de vinyle. Elle permet de plus d'apporter une solution au problème des excèdents de HCl provenant de nombreuses réactions de chloration des hydrocarbures. Les autres halogènes (fluor, brome et iode) et le soufre ont un rôle plus modeste ; ce dernier apparaît le plus souvent sous forme de sulfates ou de sulfonates, en particulier dans les détergents.

Malgré ces exceptions, la classification précédente n'en conserve pas moins tout son intérêt ; elle a le mérite, en insistant sur l'étape d'obtention des intermédiaires de première génération, de mettre également en évidence **trois grands types de complexes pétrochimiques.** Il est possible en effet de distinguer, selon les produits de première génération recherchés, les ensembles industriels suivants :

– Les **complexes** reposant sur la chimie du **gaz de synthèse** et aboutissant notamment à la production d'engrais ou de résines ; ils sont centrés autour du **reformage à la vapeur**, auquel on substitue parfois l'**oxydation partielle** lorsque les matières premières, au lieu d'être des hydrocarbures légers (méthane, éthane, etc.) ou du naphta, deviennent plus lourdes (gazoles, résidus, etc.). Il s'agit dans ce cas de produire un mélange CO/H_2 qui, après adaptation, conduit à l'obtention d'hydrogène, à la synthèse d'ammoniac ou de méthanol, puis à celles du formol, de l'acide acétique, etc. Dans une certaine mesure, la chimie du gaz de synthèse constitue une solution d'avenir, susceptible de prendre le relais des voies actuelles, pour le cas où des tensions sur les disponibilités et les prix des matières premières d'origine pétrolière se feraient à nouveau ressentir.

– Les **complexes oléfiniques et dioléfiniques,** dont l'installation de base est constituée par le **vapocraquage.** Celui-ci peut opérer aussi bien sur éthane, propane, naphta que sur gazole ou même sur pétrole brut. Il est conçu à l'origine pour produire essentiellement de l'éthylène, mais, selon la charge employée, il constitue également une opération de choix pour l'obtention, comme coproduits, de propylène, de butadiène et d'aromatiques (benzène en particulier).

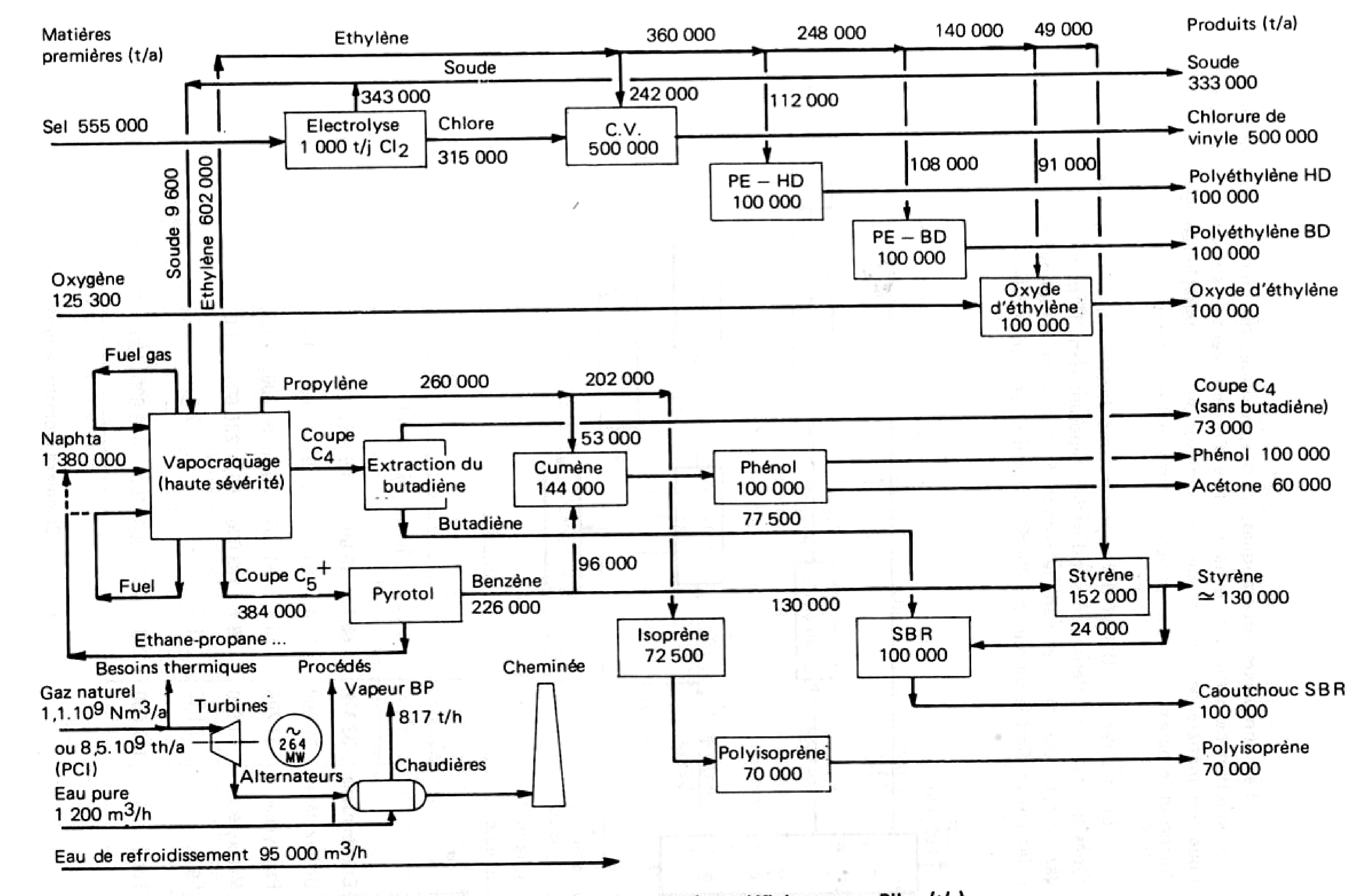
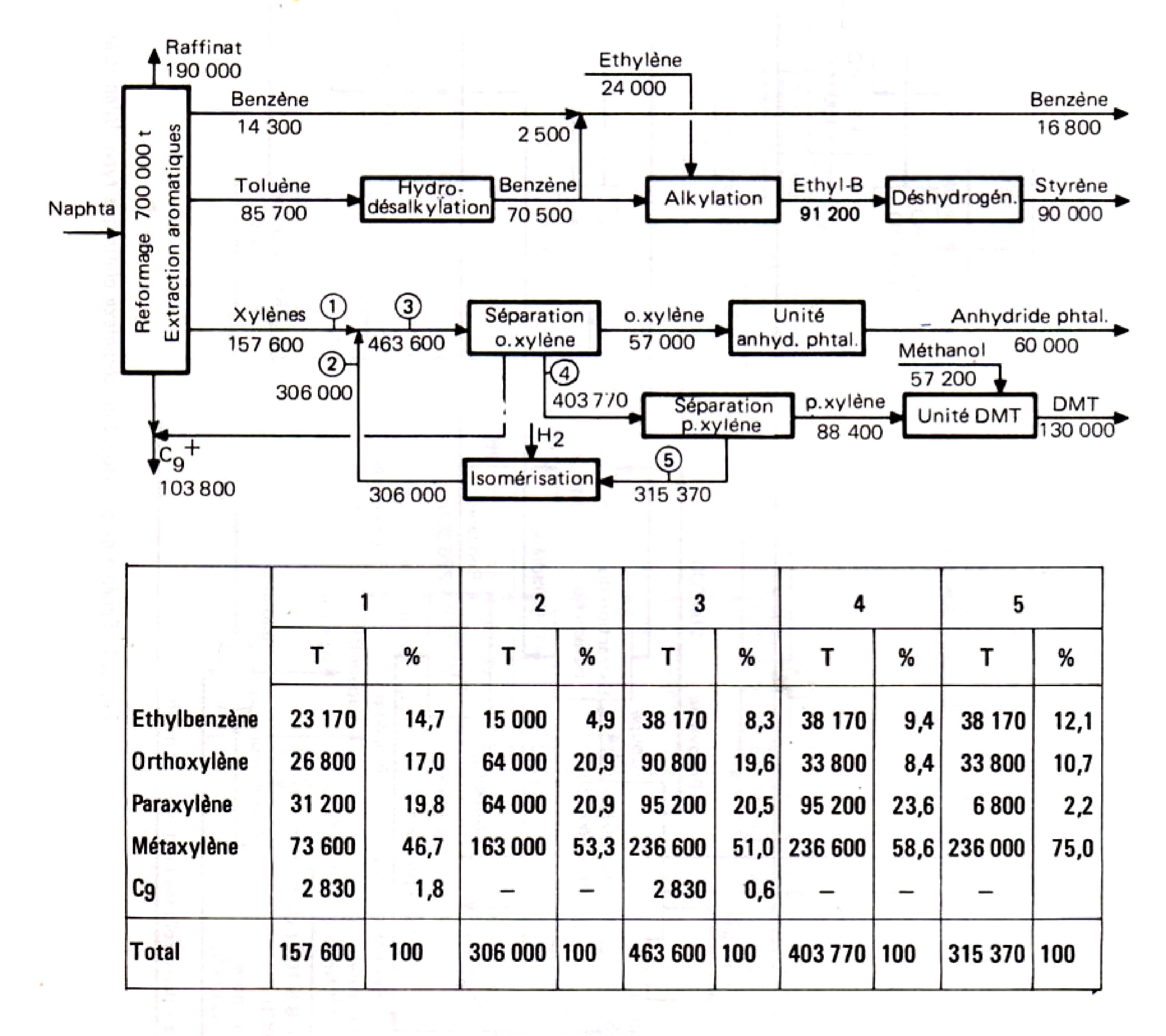


Fig. 0.3. Schéma de principe d'un complexe oléfinique type. Bilan (t/a).

— Les **complexes aromatiques,** plus spécifiques de l'industrie du raffinage pour la production de carburants à haut indice d'octane, centrés autour du **reformage catalytique.** En matière de pétrochimie, ils visent surtout à obtenir le benzène, l'éthylbenzène, l'ortho et le paraxylène et emploient comme matière première essentielle du naphta.

Les figures 0.2, 0.3 et 0.4 apportent une illustration de complexes pétrochimiques types qui relèvent d'ensembles industriels reposant dans le premier cas sur la chimie du gaz de synthèse, destinés dans le second à l'obtention d'oléfines et de dioléfines principalement et dans le dernier à celle d'hydrocarbures aromatiques.



	1		2		3		4		5	
	T	%	T	%	T	%	T	%	T	%
Ethylbenzène	23 170	14,7	15 000	4,9	38 170	8,3	38 170	9,4	38 170	12,1
Orthoxylène	26 800	17,0	64 000	20,9	90 800	19,6	33 800	8,4	33 800	10,7
Paraxylène	31 200	19,8	64 000	20,9	95 200	20,5	95 200	23,6	6 800	2,2
Métaxylène	73 600	46,7	163 000	53,3	236 600	51,0	236 600	58,6	236 000	75,0
C_9	2 830	1,8	–	–	2 830	0,6	–	–	–	
Total	157 600	100	306 000	100	463 600	100	403 770	100	315 370	100

Fig. 0.4. Complexe aromatique type.

II. CONTENU ET LIMITES DE L'OUVRAGE

II.1. LE BUT RECHERCHE

L'objectif poursuivi vise à réunir les informations susceptibles de faciliter l'élaboration de ce que, par analogie avec le raffinage et le traitement du pétrole brut, on peut appeler une **«mise en œuvre pétrochimique»**. Une telle démarche consiste en fait, sur la base d'une demande en divers produits organiques découlant d'une étude de marché et en fonction de disponibilités en matières premières également définies, à imaginer un enchaînement de séquences opératoires qui fournira, au mieux des contraintes initiales, une réponse aux transformations recherchées.

En pratique, dans le cadre du présent ouvrage, une telle mise en œuvre se limite à l'obtention des intermédiaires de deuxième génération. De plus, elle conduit non pas à découvrir une solution unique, mais à envisager plusieurs schémas différents dans la mesure où ils constituent chacun une réponse technologiquement viable. Elle consiste également à souligner les contraintes techniques des opérations de transformations envisagées ainsi que les impossibilités éventuelles liées aux données mêmes du problème ; il s'agit alors de proposer des solutions de remplacement, moyennant un minimum d'adaptation de ces informations de base.

Pour être en mesure d'effectuer un choix parmi les solutions possibles ou encore d'en établir un classement soit au niveau global des schémas, soit à celui des séquences, lorsque plusieurs procédés sont en compétition, il convient de compléter la mise en œuvre pétrochimique par une **étude** à caractère **économique.**

En conséquence, sans avoir la prétention de fournir une réponse complète au plan de la technologie, ni espérer apporter d'un point de vue économique une solution pleinement satisfaisante, le présent ouvrage se propose de donner les éléments qui, dans le cadre d'un enseignement ou d'une étude préliminaire, permettront d'établir une première ébauche de ce que comprendra un complexe pétrochimique, d'en chiffrer une enveloppe budgétaire globale, d'en évaluer les dépenses énergétiques, etc. En bref, le décor ainsi planté pourra servir de base à un travail plus approfondi, réalisé par des spécialistes (société de consultants) et comportant par exemple des appels d'offres auprès de licenceurs de procédés, en fonction des séquences envisagées, ainsi que le dépouillement et l'analyse détaillée des résultats d'une telle enquête.

II.2. LES ELEMENTS TECHNICO-ECONOMIQUES

Les chapitres I, II, III et IV sont consacrés à la description des opérations fondamentales et des traitements annexes qui permettent d'accéder aux intermédiaires de première génération. Il s'agit essentiellement des transformations suivantes :

. reformage à la vapeur ou oxydation partielle,
. craquage à la vapeur ou craquage thermique,
. reformage catalytique.

Dans les chapitres suivants, on trouve, dans un ordre qui rappelle l'évolution de l'industrie pétrochimique, des indications relatives aux plus importants des intermédiaires de deuxième génération. Les composés ainsi examinés constituent les étapes essentielles d'un secteur qui assure le lien entre le raffinage du pétrole, la production des grands réactifs comme le chlore, l'acide sulfurique, la soude, etc., et les principales industries consommatrices de produits organiques, au premier rang desquelles se trouvent les domaines des matières plastiques, des fibres synthétiques, des élastomères, des détergents.

Les composés qui sont eux-mêmes des produits finis comme les solvants (perchloro et trichloroéthylène, éthanolamines, tétrachlorure de carbone) ou encore qui n'interviennent qu'en faible quantité dans l'industrie chimique (glycérine, acide oxalique) n'ont pas fait l'objet d'études particulières.

Pour chaque produit examiné, on rencontre dans ces chapitres (1) la description des principales méthodes industrielles de production, leurs caractéristiques techniques et économiques principales : investissements en limites des unités à une date donnée, bilan matière, consommations d'utilités, main-d'œuvre postée. De plus, afin de se faire une opinion sur l'ampleur des marchés, on trouve également les usages les plus importants et, le plus souvent, des indications sur les productions, capacités, consommations dans divers pays ou groupes de pays à une date déterminée.

II.3. L'UTILISATION DES ELEMENTS ECONOMIQUES

II.3.1. Les investissements en limites des unités de production

Les chiffres d'investissements mentionnés dans les divers chapitres représentent le coût des installations proprement dites aux limites desquelles sont :

— importés :
- . les matières premières,
- . les utilités courantes : électricité, vapeur, eaux diverses (refroidissement, procédé, etc.), combustibles, frigories,
- . les produits chimiques, les catalyseurs et solvants,

— exportés :
- . les produits fabriqués dans l'unité,
- . les sous-produits, y compris le cas échéant les gaz combustibles, les résidus et goudrons, les eaux résiduaires,
- . les utilités à traiter : condensats, eau de refroidissement, etc.

(1) Etant donné l'importance de l'ouvrage, il s'est avéré nécessaire de regrouper ces chapitres en deux volumes complémentaires susceptibles d'être consultés et utilisés indépendamment l'un de l'autre. Le tome I, plus orienté sur les grands intermédiaires de première génération, traite de la fabrication du gaz de synthèse et de ses dérivés ainsi que des hydrocarbures. Le tome II concerne plus particulièrement les composés de deuxième génération oxygénés, chlorés ou nitrés.

Ils correspondent à l'année mi-1982 pour une installation de capacité de production déterminée, localisée en Europe de l'Ouest.

Ces investissements sont des valeurs moyennes qui peuvent s'écarter de 10 à 20 %, voire plus, de ceux relatifs à des cas réels ou supposés tels pour lesquels les circonstances particulières d'implantation sont prises en considération. De ce fait, bien qu'ils soient issus, ainsi d'ailleurs que les autres caractéristiques économiques citées, d'une compilation statistique critique à partir de données d'origines diverses (propositions, évaluations, publications) et fournissent donc une représentation correcte de la valeur économique des procédés à une époque donnée, pour des conditions d'utilisation types, les comparaisons entre technologies qui peuvent en être déduites ne doivent pas servir pour écarter définitivement une application industrielle éventuelle, mais seulement pour dégager certaines tendances.

En effet, telle ou telle technique apparemment désavantagée peut tirer parti de considérations spécifiques (adaptation à la charge disponible, qualité du produit, conditions financières d'établissement du projet, etc.) pour compenser une infériorité économique par rapport à la concurrence.

Disponibles pour une capacité de production, une date et une localisation données, les valeurs d'investissements ainsi mentionnées doivent, dans la majorité des cas, être adaptées aux conditions de l'étude. Il s'agit donc le plus souvent d'extrapoler ces chiffres, de les mettre à jour et de prendre en compte l'influence du site.

1. Pour effectuer l'**extrapolation en capacité,** la solution la plus simple est d'utiliser l'expression suivante :

$$I_B = I_A \cdot \left(\frac{C_B}{C_A}\right)^f \qquad \text{avec en général } f \simeq 0{,}65\text{–}0{,}70$$

dans laquelle I_A connu et I_B recherché représentent les investissements en limites d'unités correspondant aux capacités C_A et C_B. f est un exposant d'extrapolation, improprement appelé «facteur d'extrapolation» ; il n'est constant que dans un intervalle limité de capacités. En pratique, on distingue trois cas de valeurs de f :

– Extrapolation d'unités de conception classique : équipements principaux constitués pour l'essentiel de colonnes, ballons, échangeurs, fours, etc. Dans ce cas, on peut adopter la valeur f = 0,65 sur un domaine relativement large de capacités (par exemple de 1 à 5 vers les tonnages supérieurs ou inférieurs).

– Extrapolation à des capacités plus élevées d'unités plus complexes ou situées en dehors du domaine de validité du facteur 0,65 : équipements principaux comprenant surtout des fours de réaction, des réacteurs tubulaires, des machines tournantes telles que centrifugeuses, filtres rotatifs, extracteurs, broyeurs, etc., et dont la production maximale, dans l'état actuel des connaissances, ne peut dépasser certaines limites. Au-delà,

il faut dupliquer les appareils pour tenir compte de l'éventuel doublement de certains matériels ; on est donc amené à prendre pour f des valeurs plus élevées, f = 0,8 à 0,9.

– Extrapolation à des capacités plus faibles, situées en dehors du domaine de validité du facteur 0,65. Aux faibles capacités, la part relative du matériel secondaire (tuyauteries, génie civil, structures métalliques, instrumentation, électricité, isolation thermique, bâtiment, peinture, etc.), du montage et des frais indirects de chantiers (matériels de levage, bâtiments provisoires, etc.) par rapport à celle des équipements principaux augmente. Pour tenir compte de ce fait, c'est-à-dire d'investissements plus élevés, on doit adopter un facteur d'extrapolation plus faible de l'ordre de 0,5–0,55.

2. Pour réaliser la **mise à jour des investissements**, on a recours le plus souvent à l'utilisation d'indices faisant l'objet d'un calcul régulier et éventuellement d'une publication.

Si A_n est la valeur de l'indice choisi relatif à l'année n, le rapport du montant des investissements en limites des unités I d'une même installation entre deux années 1 et 2 sera égal au rapport des indices A correspondants :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1}{A_2}$$

Il existe un très grand nombre d'indices de mise à jour. En pratique, chaque entreprise a le sien ou encore utilise des formules de révision de prix, dont le principe d'intervention est analogue. Certains d'entre eux sont l'objet d'une publication : par exemple aux Etats-Unis, on rencontre le Nelson cost index, publié dans la revue The Oil and Gas Journal, spécifique des procédés relevant du raffinage, le CE cost index et le Marshall and Stevens cost index, édités par la revue Chemical Engineering, mieux adaptés à la chimie en général. Ils se distinguent par l'année qui leur sert de base (100), mais aussi et surtout par les éléments de référence ou indices partiels qui président à leur établissement et à la pondération qui en est faite pour la détermination de l'indice global. Comme cette pondération elle-même évolue au cours du temps, certaines adaptations sont périodiquement nécessaires lorsque les valeurs calculées à l'aide d'un indice s'écartent trop de la réalité. En l'absence de telles révisions, il y a donc intérêt à éviter toute mise à jour portant sur une trop longue période, d'autant qu'entre-temps le procédé lui-même a pu évoluer et s'améliorer tout en conservant ses principes initiaux de mise en œuvre.

Cette situation peut être illustrée à l'aide de la figure 0.5, qui rapporte à une même base 100 en 1958 l'évolution des indices Nelson, Chemical Engineering et Marshall-Stevens aux Etats-Unis, par comparaison à l'accroissement constaté des coûts moyens des unités pétrochimiques sur la période 1960-1983. Pour mettre à jour les données anciennes, c'est donc cette dernière courbe qu'il convient d'utiliser.

3. Il est extrêmement délicat et difficile de prendre en compte l'**influence du site** qui, lors d'une comparaison entre divers pays, apparaît sous trois aspects principaux :

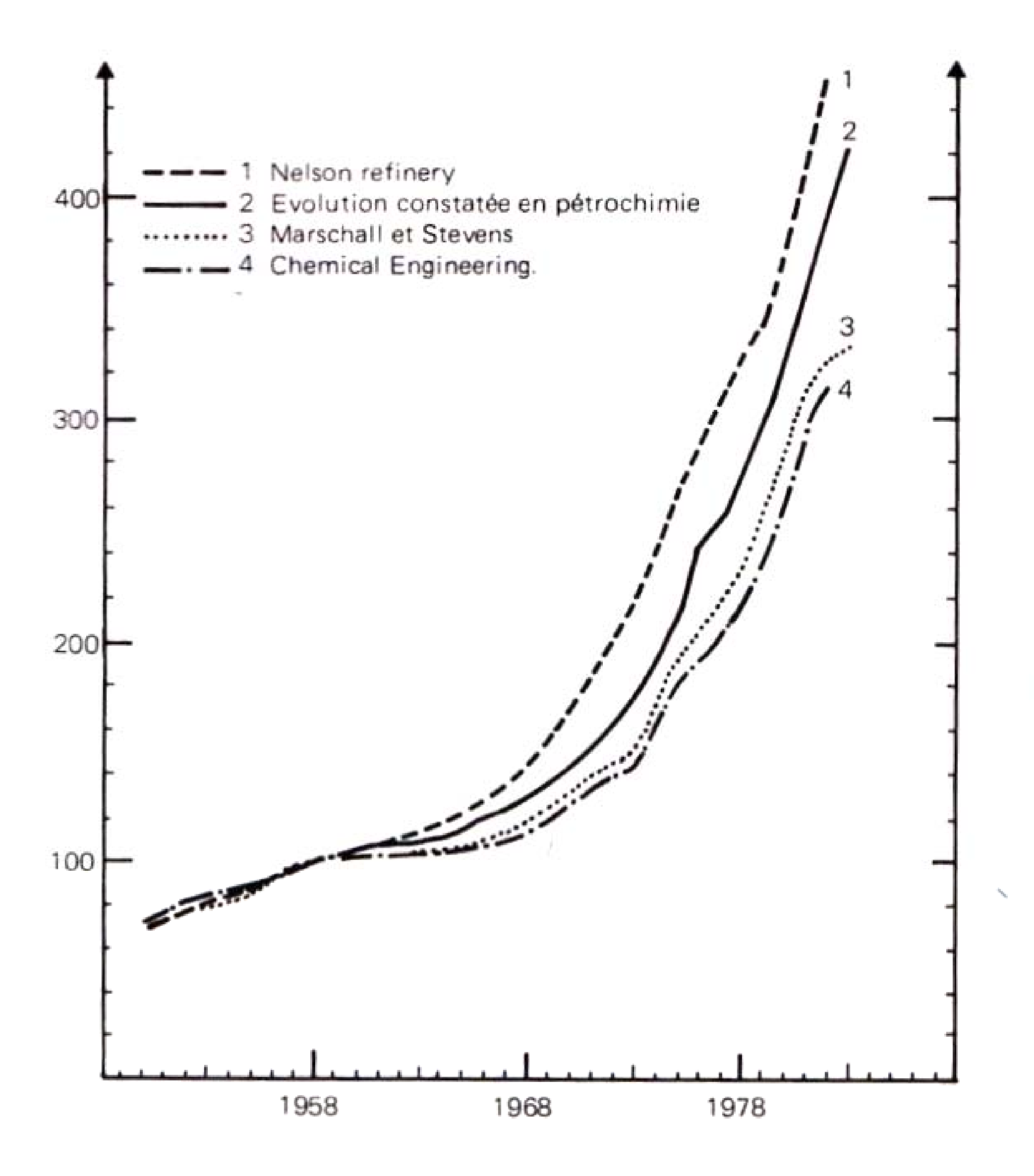


Fig. 0.5.
Evolution comparée des indices de coûts aux Etats-Unis base 1958 : 100.

. la parité monétaire,
. l'avancement technologique et industriel,
. le niveau relatif des salaires et charges sociales.

Comme pour la mise à jour, on peut penser employer des indices composites pour traduire en particulier les deux derniers paramètres à l'aide d'un facteur de localisation introduisant des pondérations variables des composantes en fonction du pays considéré. Un tel travail a par exemple été réalisé par J. Cran, qui a choisi la même base 100 en 1970 pour tous les pays. Or, il faut également apporter une différenciation au niveau de l'année qui sert de référence. De nombreux auteurs se sont efforcés au cours de ces dernières années de résoudre le problème. Parmi les études les plus récentes, on trouve celle de N. Boyd, dont les principaux résultats sont rassemblés dans les tableaux 0.1 et 0.2 ; les valeurs ainsi indiquées permettent de prendre en compte l'influence du site pour divers pays industrialisés, lorsqu'il s'agit de comparer les coûts exprimés en dollars (Etats-Unis) d'unités absolument

Tableau 0.1

Comparaison des coûts montés d'installations dans divers pays industrialisés

Au 1er janvier	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983
Allemagne de l'Ouest	0,59	0,68	0,75	0,80	0,88	1,00	1,03	1,07	1,11	1,14	1,21	1,29	1,38	1,53
Australie	0,55	0,59	0,66	0,69	0,78	1,00	1,15	1,33	1,46	1,57	1,71	1,93	2,15	2,58
Belgique	0,49	0,61	0,61	0,68	0,79	1,00	1,09	1,16	1,27	1,29	1,40	1,50	1,64	1,89
Canada	0,65	0,70	0,73	0,77	0,86	1,00	1,20	1,33	1,46	1,56	1,76	1,95	2,24	2,46
Danemark	0,48	0,59	0,59	0,67	0,76	1,00	1,02	1,06	1,16	1,27	1,38	1,54	1,64	1,99
France	0,49	0,59	0,64	0,70	0,79	1,00	1,13	1,25	1,34	1,46	1,59	1,82	2,05	2,50
Italie	0,43	0,50	0,54	0,57	0,74	1,00	1,19	1,43	1,67	1,92	2,27	2,67	3,15	3,89
Japon	0,55	0,62	0,63	0,69	0,78	1,00	1,11	1,26	1,39	1,50	1,58	1,70	1,79	1,84
Norvège	0,53	0,63	0,69	0,74	0,83	1,00	1,10	1,22	1,35	1,45	1,53	1,69	1,78	2,07
Pays-Bas	0,51	0,60	0,67	0,70	0,78	1,00	1,09	1,14	1,22	1,18	1,24	1,31	1,42	1,54
Royaume-Uni	0,48	0,56	0,64	0,71	0,78	1,00	1,30	1,45	1,61	1,76	2,04	2,35	2,56	2,78
Suède	0,55	0,59	0,65	0,69	0,81	1,00	1,05	1,16	1,24	1,37	1,49	1,67	1,81	2,05
Etats-Unis	0,66	0,71	0,77	0,82	0,87	1,00	1,11	1,18	1,27	1,39	1,53	1,68	1,85	1,96

Tableau 0.2

Coûts montés d'installations dans divers pays industrialisés par comparaison à ceux des Etats-Unis

Au 1er janvier	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983
Allemagne de l'Ouest	0,62	0,71	0,77	0,81	1,08	1,02	0,98	0,99	1,02	1,12	1,20	1,13	0,88	0,85
Australie	0,62	0,62	0,66	0,67	0,87	0,92	0,89	0,94	0,85	0,87	0,84	0,90	0,89	0,86
Belgique	0,58	0,68	0,65	0,73	0,94	1,07	1,00	1,01	1,10	1,18	1,36	1,21	0,92	0,81
Canada	0,83	0,87	0,86	0,82	0,90	0,92	0,95	1,05	0,98	0,87	0,90	0,90	0,92	0,92
Danemark	0,64	0,73	0,71	0,76	0,97	1,06	1,01	0,98	0,98	1,10	1,13	1,05	0,80	0,76
France	0,57	0,61	0,61	0,68	0,83	0,85	0,93	0,89	0,87	0,96	1,02	1,04	0,82	0,75
Italie	0,58	0,63	0,63	0,66	0,78	0,86	0,88	0,81	0,82	0,91	1,01	1,01	0,78	0,79
Japon	0,38	0,40	0,39	0,45	0,54	0,58	0,55	0,59	0,65	0,82	0,79	0,77	0,73	0,60
Norvège	0,72	0,79	0,83	0,87	1,09	1,16	1,16	1,28	1,25	1,29	1,31	1,32	1,07	1,00
Pays-Bas	0,60	0,66	0,72	0,75	0,97	1,04	1,05	1,05	1,12	1,13	1,18	1,12	0,82	0,82
Royaume-Uni	0,58	0,62	0,66	0,69	0,72	0,77	0,81	0,70	0,72	0,80	0,94	1,08	0,86	0,79
Suède	0,86	0,87	0,90	0,95	1,17	1,24	1,18	1,24	1,13	1,19	1,26	1,29	0,99	0,90
Etats-Unis	← 1,0 →													

Source : Norman Boyd.

identiques, chacune étant supposée entièrement étudiée, dimensionnée, approvisionnée en matériels, construite dans une même région géographique. Le tableau 0.3 fournit pour sa part les parités monétaires à utiliser au 1er janvier 1975 pour appliquer la procédure proposée par N. Boyd, si les investissements sont donnés ou à traduire en monnaies locales.

Tableau 0.3
Parités monétaires à utiliser au 1er janvier 1975 par rapport au dollar Etats-Unis

Allemagne de l'Ouest	2,65	Danemark	6,12	Norvège	5,53
Australie	0,76	France	4,73	Pays-Bas	2,70
Belgique	39,2	Italie	660	Royaume-Uni	0,43
Canada	0,99	Japon	298	Suède	4,44

II.3.2. Les différentes charges d'investissements

Les investissements en limites des unités ne constituent qu'une fraction de la somme globale nécessaire au fonctionnement d'une installation industrielle. Un calcul d'évaluation reposant sur l'emploi d'un critère économique, destiné à permettre une comparaison économique entre plusieurs procédés ou schémas, nécessite donc de prendre en compte la totalité des charges d'investissements.

Bien qu'il soit possible d'en effectuer une détermination précise, ces autres immobilisations peuvent, en première approximation et pour la plupart, se déduire de la connaissance du montant des investissements en limites des unités à l'aide de pourcentages. Ainsi, un découpage type de ces charges serait le suivant (Fig. 0.6) :

Investissements en limites des unités	I_1
Services généraux et stockages	$I_2 = 0{,}4\ I_1$
Total unités	$I_1 + I_2$
Ingénierie	$I_3 = 0{,}12\ (I_1 + I_2)$
Stock de pièces de rechange	$I_4 = 0$ (pour les pays très industrialisés)
Frais de contracteur (redevances, livre de procédé)	$I_5 = 0{,}05$ à $0{,}10\ (I_1 + I_2)$
Capital fixe	$CF = \Sigma\ I_1$ à I_5
Charges initiales (catalyseurs (1), solvants, tamis moléculaires, etc.)	I_6 (donnée du problème : V.V.H. ou P.P.H.)
Intérêts intercalaires	$I_7 = 0{,}09$ CF (pour une durée de construction de 2 ans)
Frais de démarrage	$I_8 = 3$ mois de frais opératoires, hors matières premières
Capital amortissable	$CA = \Sigma\ I_1$ à I_8
Fonds de roulement	FR = provision courante $2 \times I_8$ + métaux précieux.

(1) En catalyse hétérogène seulement. La connaissance de la vitesse spatiale permet d'accéder à la quantité de catalyseur nécessaire et le prix de ce catalyseur à la charge initiale. Lorsque des métaux sont susceptibles d'être récupérés, I_7 ne comprend que le prix du support, de l'imprégnation, des promoteurs, etc. ; le coût des métaux lui-même est pris en compte dans le fonds de roulement FR. L'extrapolation des charges initiales se fait proportionnellement à la capacité.

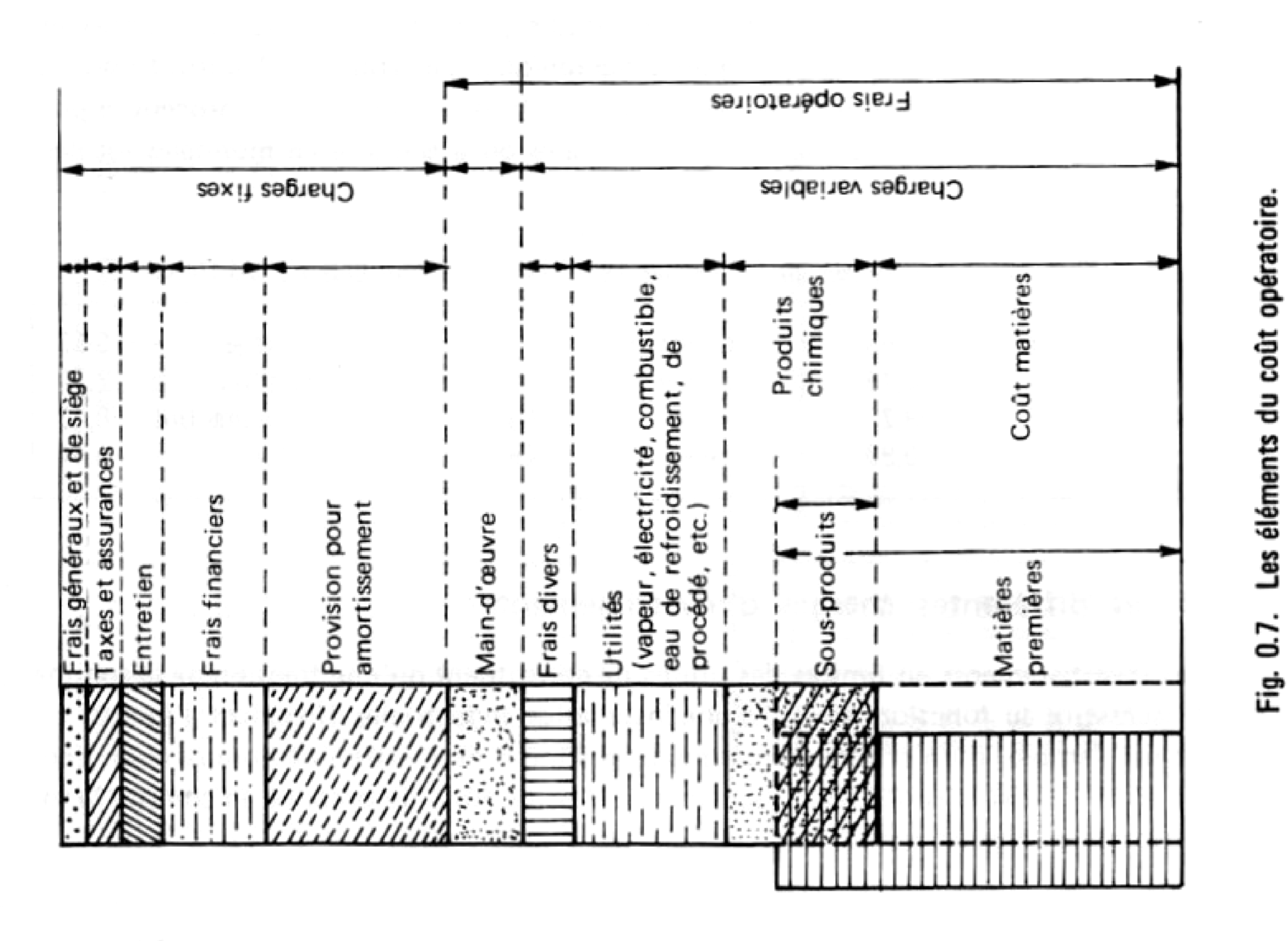


Fig. 0.7. Les éléments du coût opératoire.

Fig. 0.6. Les diverses charges d'investissements.

II.3.3. Le coût opératoire (Fig. 0.7)

Tout calcul économique nécessite de déterminer au préalable soit un **coût opératoire (FF/a)**, soit un **prix de revient (FF/t de produit ou de charge)**. Il suppose également que soient fixés le facteur de marche : durée théorique de fonctionnement d'une unité dans une année (8 000 h/a en général), et le taux de charge : rapport de la production effective à la capacité de production (100 % dans un calcul préliminaire).

Le coût opératoire comprend :

. les charges variables,
. la main-d'œuvre
. les charges fixes.

Les **charges variables** incluent :

. le **coût matière** : matières premières moins sous-produits,
. les **produits chimiques, solvants et catalyseurs** : en catalyse hétérogène, la connaissance de la durée de vie permet de calculer la dépense en catalyseur ; lorsqu'il contient des métaux récupérables, on ne tient compte que du coût du support, de l'imprégnation, des promoteurs, etc. et des pertes en ces métaux,
. les **utilités** : vapeur, électricité, combustible, eaux de refroidissement, de procédé, etc.

La **main-d'œuvre** s'exprime en général par un nombre d'opérateurs postés qu'il suffit de multiplier par un coût annuel, dans lequel apparaissent le nombre d'équipes nécessaires pour assurer la continuité de fonctionnement des installations (4,5 à 5 équipes par jour compte tenu des congés, absences, etc.), les charges sociales et la supervision (20 % des salaires des opérateurs). Les tableaux 0.4 et 0.5 donnent un aperçu de divers prix de transaction de produits chimiques, d'utilités et de main-d'œuvre, conditions France, janvier 1984. Les **charges fixes** traduisent l'influence des investissements dans le coût opératoire. Elles comprennent l'entretien, les taxes et assurances, les frais généraux et de siège qui, globalement, s'élèvent à environ 7 % du coût des unités ($I_1 + I_2$), une provision pour amortissement (10 % du capital amortissable pour un amortissement linéaire des installations sur 10 ans) et, selon le mode de calcul économique adopté, des frais financiers (9 % sur le capital amortissable en moyenne et 11 % sur le fonds de roulement).

Les **frais opératoires** représentent la somme des charges variables et de la main-d'œuvre. Quant aux dépenses d'exploitation, elles comprennent en plus l'entretien, les taxes et assurances et les frais généraux et de siège.

Tableau 0.4

Prix moyens de transaction des produits chimiques (FF/t)
(conditions France, janvier 1984)

ABS		16 800
Acétate de vinyle		5 750
Acétone ex phénol		3 880
Acétylène (dissous le m^3)		18
Acide acétique		4 000
Acide adipique		7 600
Acide cyanhydrique		7 200
Acide chlorhydrique 20–21° B		575
Acide nitrique pur 36° B		280
Acide sulfurique 65,5° ord.		500
Acide téréphtalique		5 600
Acrylonitrile		7 580
Ammoniac		1 350
Anhydride maléique		7 300
Anhydride phtalique		4 800
Azote		410
Benzène		3 740
Brut (transport compris)		1 730
Butadiène		5 150
Butane		2 590
Butane-butènes (coupe C_4)		2 250
Butène-1		4 200
Butanol sec.		6 000
Caprolactame		13 000
Carbonate de sodium anhydre		950
Charbon importé		450
Chlore liquide		1 050
Coke fonderie		780
Coke métallurgie		760
Coke spécial		700
Chlorure de vinyle		2 750
Cyclohexane		3 800
Monoéthylèneglycol et (di-)		5 400
Diméthyltéréphtalate		4 500
Eau oxygénée (comptée 100 %)		5 500
Essence ordinaire (167,07 F l'hl)		2 320
Essence super (181,76 F l'hl)		2 440
Ethanol 95 % (hl)		480
Ethylbenzène		3 900
Ethanolamine (mono ou di)		7 600
Ethyl-2 hexanol		5 900
Ethylène		4 590
Formol à 30 % (en formol pur)		2 700
Fuel gas		1 500
Fuel lourd n° 2 (3 à 5 % S)		1 450
Fuel B.T.S. (1 à 2 % S)		1 530
Fuel T.B.T.S. (1 à 0,5 %)		1 600
Gazole (175,28 F l'hl)		2 060
Hexaméthylène diamine		7 000
Hydrogène - reformage catalytique		3 300
Hydrogène - vapocraquage		7 800
Isobutène pur		4 440
Isoprène		5 750
Isopropanol		4 750
Méthyléthylcétone		5 600
Méthanol		1 400
Naphta		2 170
Oxyde d'éthylène		6 740
Oxyde de propylène		7 080
Oxygène		330
Phénol		5 250
Polyéthylène H.D.	}	7 700
LLDPE		7 100
Polyéthylène B.D.	Suivant	6 500
Polychlorure de vinyle	les	5 850
Polypropylène	qualités	6 500
Polystyrène normal		7 000
Polystyrène choc		7 300
Propane		2 250
Propène		3 190
Soude caustique (écailles)		2 150
Soude caustique lessive		2 050
Styrène		6 200
Toluène		2 890
Trichlorure de titane		51 000
Triéthyl aluminium		15 000
O.xylène		3 725
P.xylène		4 845
Xylènes en mélange		3 230
Urée		2 100

Tableau 0.5

Coût des utilités (conditions France, janvier 1984)

Combustibles :	
Fuel n° 2	34,5 F/10^6 kJ (14,5 c/th)
Gaz	31 F/10^6 kJ (13 c/th)
Charbon	16,5 F/10^6 kJ (7 c/th)
Vapeur :	
BP	115 F/t
MP – HP	125 F/t
Electricité	22 c/kWh pour $10 < P \leqslant 40$ MW 18 c/kWh pour $P > 40$ MW
Eau de refroidissement	0,12 F/m^3
Eau de procédé	3,5 F/m^3

Frigories :						
°C	0°	– 10°	– 20°	– 30°	– 40°	– 50°
F/10^6 kJ	80	85	90	105	115	130

Coût de la main-d'œuvre (conditions France, janvier 1984)

Coût de l'opérateur posté 1 000 000 FF/a

II.3.4. La comparaison économique

Elle peut se faire par le biais du coût opératoire ou du prix de revient qui, par eux-mêmes permettent de juger de la rentabilité d'un ou de plusieurs procédés ou schémas. Cependant, dans la pratique économique, on utilise des critères dont la multiplicité prouve combien ils sont imparfaits et combien il est difficile ici encore de rendre correctement compte de l'intérêt d'un projet. Parmi les méthodes employées, il faut distinguer celles qui reposent sur l'expérience et qui par souci de simplicité prennent l'aspect de véritables recettes de cuisine, de celles qui résultent d'une démarche réellement économiste où l'on fait appel à la notion d'**actualisation.** Parmi les premières, on peut citer :

— Le **«pay out time»** : rapport du capital amortissable au flux de liquidités, c'est-à-dire à la somme du bénéfice brut (différence entre les ventes et le coût opératoire), diminué de la fiscalité, et de l'amortissement, soit :

$$P.O.T. = \frac{CA}{(V - C)\ (1 - a) + A}$$

avec :

CA capital amortissable
V recettes ou ventes
C coût opératoire
a taux d'imposition
A provision pour amortissement.

— Le **«return on investments»** : rapport de la différence entre les recettes et les dépenses d'exploitation au capital amortissable, soit :

$$R.O.I. = \frac{V - D}{CA}$$

avec :

CA capital amortissable
V recettes ou ventes
D dépenses d'exploitation (charges variables, main-d'œuvre, entretien, taxes et assurances, frais généraux et de siège).

Parmi les secondes, on peut mentionner : le **bénéfice actualisé,** le **taux de rentabilité interne,** le temps de récupération avec actualisation, le prix de revient économique, etc.

Une base commode de comparaison consiste à déterminer des prix de vente minimaux rentables en se fixant une valeur du P.O.T. (5 ans par exemple) ou du taux de rentabilité interne. Dans ce dernier cas, une méthode approchée, pour un amortissement linéaire des installations sur 10 ans et un taux de rentabilité interne de 15 %, consiste à appliquer l'expression suivante :

$$V = \left(\frac{CA + \alpha\ FR}{\beta \times \text{capacité}} - A\right) \frac{1}{a} + D + A$$

avec :

CA capital amortissable
α 0,7528
β 5,019
FR fonds de roulement
D dépenses d'exploitation
A provision pour amortissement.

Il est impossible dans le cadre de cette introduction de décrire de telles méthodes, qui sont par ailleurs largement détaillées dans le Manuel d'évaluation économique des projets, publié par les Editions Technip en France et Mac Graw Hill aux Etats-Unis ; il en est de même pour tous les éléments du calcul économique, dont seul un aperçu a été fourni afin de montrer leurs modalités d'intervention.

Chapitre I

L'HYDROGENE, LES GAZ DE SYNTHESE ET LEURS DERIVES

L'importance croissante de l'hydrogène résulte de l'évolution des procédés de raffinage catalytique, en particulier désulfuration et craquage hydrogénant, du développement de la production d'ammoniac, de méthanol et de certains produits intermédiaires (cyclohexane par hydrogénation du benzène) dans la synthèse chimique.

Le tableau I.1 donne la consommation d'hydrogène pour quelques réactions importantes.

Tableau I.1

Consommation d'hydrogène (Nm^3 par mètre cube de charge liquide ou par tonne de produit)

Raffinage			
Désulfuration :	essence	(m^3/m^3)	12
	gazole	(m^3/m^3)	50
	distillat lourd	(m^3/m^3)	100
Craquage		(m^3/m^3)	240 à 700
Ammoniac		(m^3/t)	2 000
Méthanol		(m^3/t)	1 600
Benzène (hydrodésalkylation)		(m^3/t)	350
Naphtalène (hydrodésalkylation)		(m^3/t)	500
Cyclohexane		(m^3/t)	1 000

I. L'HYDROGENE

L'hydrogène ($E_{1,013}$ = – 249,4° C, d à la température d'ébullition 0,0697) peut provenir :

– Soit du **traitement de certains mélanges gazeux**, sous-produits de la **fabrication du coke**, de celle des oléfines par **vapocraquage**, et surtout de la production des essences

par **reformage catalytique.** L'hydrogène brut issu de ces opérations est souvent dilué par des composés chimiques, où les hydrocarbures légers (méthane, éthane) représentent la part la plus importante. Comme pour la plupart des usages industriels il faut atteindre une pureté de 80 à 95 % volume, on utilise en premier lieu les effluents de reformage catalytique qui présentent le plus souvent le taux de pureté convenable, alors que l'hydrogène de vapocraquage, dont on ne récupère qu'une partie (par détente Joule-Thomson) à un degré de pureté suffisant, est réservé au traitement des autres produits issus de cette même installation. Une récupération plus importante de l'hydrogène disponible à un taux de pureté faible conduit à la mise en place d'unités de purification (cryogénie, adsorption sur solide, etc.), dont on ne peut envisager l'application que s'il est possible de réunir dans une même installation les effluents de diverses productions (vapocraquage, désalkylation du benzène à l'hydrogène, purge de l'isomérisation des xylènes, hydrogénations diverses, hydrocraquage, etc.).

— Soit de la **décomposition des hydrocarbures** ou d'autres matières premières carbonées (charbon, lignite, bois, etc.), opération qui peut se faire par trois voies :

. La décomposition en carbone et hydrogène.
. L'**oxydation partielle.**
. Le **traitement à la vapeur.**

— Soit enfin de la **décomposition de l'eau,** qui peut être réalisée selon les moyens suivants :

. L'**électrolyse,** procédé susceptible de tirer profit d'électricité à bon marché (centrales nucléaires ou hydrauliques, etc.).
. Les **cycles thermochimiques.**
. L'utilisation d'oxydes de fer en présence de CO, très ancienne technique d'obtention d'hydrogène, pratiquée notamment au cours de la seconde guerre mondiale pour le gonflement de ballons captifs de barrages aériens.

I.1. LES PROCEDES DE PURIFICATION

Il s'agit en pratique de **techniques de séparation physiques ou physico-chimiques** qui visent à retirer les impuretés aussi bien des mélanges gazeux hydrogénés, sous-produits de diverses opérations de raffinage ou de pétrochimie, que des effluents issus de la décomposition de matières premières carbonées. Les applications spécifiques auxquelles ces méthodes participent dans ce dernier cas seront examinées ultérieurement avec l'étude de la synthèse de dérivés tels que l'ammoniac ou le méthanol. Pour le moment, elles sont abordées dans leur généralité et l'utilisation qui en est faite pour éliminer de certains gaz riches en hydrogène les hydrocarbures, et éventuellement les faibles teneurs en composés oxygénés.

Elles se répartissent en quatre grands groupes.

I.1.1. L'absorption

Elle est de loin la plus répandue industriellement, mais s'applique surtout à la séparation des constituants oxygénés et soufrés qui interviennent en quantités importantes dans les effluents issus de l'oxydation partielle ou du traitement à la vapeur des matières premières carbonées. Il existe ainsi pour l'absorption deux situations types foncièrement différentes :

– La **purification effective de gaz résiduaires industriels,** dont il convient d'éliminer les impuretés hydrocarbonées. On a recours dans ce cas à leur dissolution par lavage à l'aide, par exemple, d'un hydrocarbure plus lourd (gazole, huile aromatique). Une opération de cette nature est cependant peu pratiquée au stade industriel étant donné son manque de sélectivité et le faible taux d'épuration qu'elle autorise. Elle n'est pas applicable notamment à l'obtention d'hydrogène, dont la pureté doit être supérieure à 85 % volume.

– L'**élimination spécifique,** ou même la récupération à l'état pur, de constituants présents à teneurs élevées dans les gaz à traiter. Dans cette situation, qui nécessite chaque fois un solvant ou un complexant approprié au produit à retirer, on rencontre les principales applications suivantes :

. La séparation des **gaz acides** (H_2S, CO_2, etc.) au moyen d'amines, de carbonates alcalins ou encore de méthanol (voir chapitre I, paragraphe I.2.6).

. L'épuration et la production d'**oxyde de carbone** par lavage à l'azote liquide (voir chapitre I, paragraphe III.1.1) ou complexation par le tétrachlorure de cuivre-aluminium (voir chapitre I, paragraphe II).

I.1.2. L'adsorption

L'adsorption en phase gazeuse sur des solides (gels de silice, charbon actif, zéolithes synthétiques, tamis moléculaires) est également pratiquée au stade industriel. Elle est mieux adaptée à la purification d'effluents présentant une certaine complexité de composition. Son efficacité est liée à de nombreux paramètres, notamment à la volatilité et à la polarité des constituants de la charge.

L'hydrogène, très volatil et peu polaire ou polarisable, est, en mélange avec diverses impuretés, pratiquement inadsorbable, donc aisément purifiable par une telle voie. La régénération des lits d'adsorbants qui ont fixé les autres composants s'effectue classiquement par élévation de la température obtenue par circulation d'un gaz chaud qui sert également d'éluant ; le retour aux conditions d'adsorption nécessite ensuite le refroidissement des lits. Ces transferts de chaleur sont lents, ce qui rend le procédé inapplicable à des cycles rapides et le limite à la séparation de faibles quantités d'impuretés.

Au lieu d'opérer par variations de température **(cycle T.S.A. : Temperature Swing Adsorption)**, on préfère, lorsque la teneur en constituants secondaires est élevée, régénérer l'adsorbant par variations de pression **(cycle P.S.A. : Pressure Swing Adsorption)**.

Cette voie, qui permet d'obtenir de l'hydrogène haute pureté (99,9 % volume) à partir d'effluents à 80–85 % volume, a été développée notamment par **Union Carbide** avec son procédé **Hysiv P.S.A.**, et par **Linde.**

Dans son principe, un cycle P.S.A. comporte **quatre phases** successives : **adsorption, dépressurisation, purge à basse pression et recompression** ; la continuité de l'opération peut, en théorie, être réalisée avec deux lits d'adsorbants seulement en fonctionnement alterné sur la première phase et les trois dernières. En pratique, cette manière de faire aboutit à des pertes importantes d'hydrogène lors de la purge et de la dépressurisation. Aussi préfère-t-on augmenter le nombre des lits : quatre au moins, dix actuellement dans la variante intégrée dite «Polybed» de Union Carbide. Dans la version simplifiée initiale, le fonctionnement alterné se présente de la façon suivante (Fig. I.1) :

– Un des lits, le premier par exemple, alimenté selon le gaz de charge disponible entre 1 et 4.10^6 Pa abs., est en phase d'adsorption à une température optimale de l'ordre de 10 à 15° C et produit de l'hydrogène pur sous pression ($\Delta P = 0{,}06.10^6$ Pa).

– Le second lit se trouve alors en cours de dépressurisation, ce qui libère du gaz pour la purge du troisième lit et la mise en pression du quatrième, dont le niveau de pressurisation final s'obtient ensuite par de l'hydrogène purifié disponible sous haute pression.

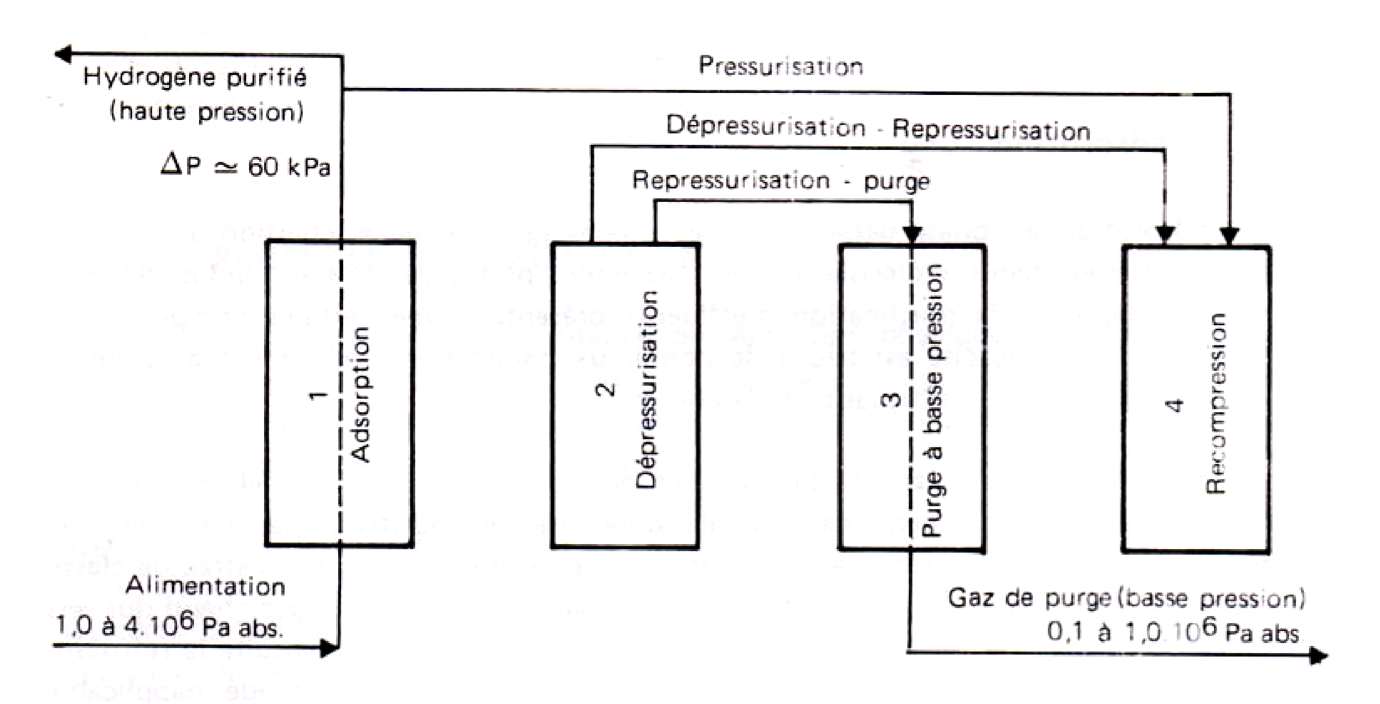


Fig. I.1. Principe de fonctionnement du procédé PSA à quatre lits.

— Cette purge du troisième lit s'effectue à basse pression (entre 0,1 et 1.10^6 Pa abs.) pour assurer l'évacuation aussi complète que possible des impuretés ; d'une manière générale, le rapport entre les pressions d'alimentation et de purge doit être au moins de 4/1.

— La recompression du dernier lit s'effectue à la fois à l'aide du gaz issu du second lit et par une fraction de l'hydrogène purifié provenant du premier lit.

Le rendement de la séparation est fonction des pressions d'alimentation et de purge ; il est maximal lorsque la première atteint 1,5 à $2{,}0.10^6$ Pa abs. et la seconde $0{,}1.10^6$ Pa abs. Il dépend également de la teneur de la charge en hydrogène ; dans ce cas, il plafonne à 85 % lorsqu'elle dépasse 80 % volume. Le procédé est économiquement peu rentable pour une concentration d'hydrogène inférieure à 30 % volume ; à 75–80 % volume, on atteint au contraire les conditions optimales.

Dans la version «Polybed» à 10 lits d'adsorbants, trois d'entre eux sont à tout instant en phase d'adsorption ; quant à la dépressurisation, elle s'effectue en deux temps avec une purge intermédiaire par de l'hydrogène purifié à contre-courant et une purge finale à cocourant. La recompression se fait également par paliers. Les différentes séquences sont programmées et entièrement automatisées. Le rendement dans ce cas peut atteindre 85 à 88 % pour une alimentation contenant de 65 à 75 % volume d'hydrogène.

Certaines précautions doivent être prises pour éliminer avant l'introduction de la charge diverses impuretés, comme l'ammoniac par exemple, par lavage préalable à l'eau. Le procédé supporte mal la présence en teneurs élevées d'acétylène, de H_2S, de méthanol, d'eau, d'hydrocarbures en C_3+, etc. ; par contre, il admet en quantités illimitées l'azote, l'oxyde de carbone, l'argon, le méthane, l'éthylène, l'éthane, le gaz carbonique.

I.1.3. La perméation

L'emploi de membranes pour la séparation liquide s'est développé dans l'industrie depuis déjà une vingtaine d'années (osmose, dialyse, ultrafiltration, etc.). La perméation gazeuse au travers du **palladium allié ou non,** bien que limitée à des productions de faibles capacités unitaires, est également commercialisée depuis longtemps (1965). Par contre, l'utilisation au stade industriel de **membranes organiques** est beaucoup plus récente (1981). Ce développement est lié à la fois à celui des polymères de spécialités et surtout à la généralisation d'un procédé spécial de fabrication des dispositifs d'osmose inverse ; cette technique proposée par Loeb permet en effet de déposer une fine couche de polymère sur une structure poreuse constituée du même matériau et destinée à assurer la résistance mécanique de l'ensemble. Il en résulte un gain notable sur la capacité maximale unitaire de traitement des séparateurs à membranes, par réduction de l'encombrement et augmentation de la surface globale de diffusion.

La quantité de gaz traitée dépend en effet de la vitesse de perméation ; elle est donnée par l'expression suivante : $Q = k \cdot \frac{S.\Delta P}{e}$ dans laquelle k représente la perméabilité de la membrane, S sa surface, e son épaisseur et ΔP la différence de pression partielle pour un même constituant de chaque côté.

Ceci explique pourquoi, par rapport aux dispositifs comportant des supports poreux, les membranes minérales ou organiques denses, qui conduisent à des vitesses de perméation trop faibles, sont d'un emploi limité pour le traitement des débits gazeux importants (jusqu'à 100 000 Nm^3/h).

D'une manière générale, ce type d'opération est soumis à des contraintes de pression du gaz à traiter (entre 1 et 15.10^6 Pa abs.) ou plus précisément des différences de pression (entre 0,7 et 7.10^6 Pa) et, dans le cas des systèmes organiques, à des contraintes de température (entre 0 et 60, voire 100° C).

I.1.3.1. Les membranes au palladium, allié ou non

Leur principe de fonctionnement repose sur la particularité de l'hydrogène moléculaire de se dissocier en hydrogène atomique, vers 300–400° C, au contact d'une surface de palladium, de diffuser alors au travers de cette paroi et de se recombiner ensuite à la sortie. Il est de ce fait possible de séparer les autres constituants d'un gaz hydrogéné pour autant qu'ils ne constituent pas des poisons pour la membrane (hydrocarbures lourds, H_2S, oléfines, etc.) ; sinon, un prétraitement du gaz à purifier s'avère nécessaire. Par ailleurs, la présence d'hydrogène au voisinage du palladium à une température incompatible avec les conditions de la dissociation, c'est-à-dire inférieure à 260° C, entraîne une dégradation de la structure du film métallique dont l'épaisseur est très faible (de l'ordre de 0,01 mm) et qui est déposé sur un support ; en conséquence, le chauffage et le refroidissement des gaz ne peuvent se faire au voisinage immédiat de la membrane. Le plus souvent, on utilise du palladium seul ou allié à 5 % poids d'argent.

A titre d'exemple, à partir d'une charge d'origine électrolytique disponible sous 1,5 à 4.10^6 Pa abs., on obtient de l'hydrogène sous 0,5 à $0,7.10^6$ Pa abs. à une pureté de 99,98–99,99 %.

I.1.3.2. Les membranes organiques

Il existe une grande variété dans la nature des matériaux employés (polyoléfines, polyamides, polyesters, polysulfones ou, plus spécifiquement, polyvinyltriméthylsilane, polytétrafluoroéthylène, etc., acétates de cellulose, cellulose et nitrate d'argent, etc.) pour la fabrication des membranes, étudiée et developpée surtout aux Etats-Unis, en Europe de l'Ouest et au Japon, notamment par Amoco, Dow, Du Pont, General Electric, Rhône-Poulenc, U.O.P., etc. Les séparateurs, qui peuvent être groupés en série ou en parallèle, mettent en œuvre ces membranes selon diverses configurations, en particulier :

– Sous forme de **fibres creuses regroupées en faisceaux tubulaires** de 10 000 à 100 000 éléments (procédé Prism TM de **Monsanto, Dow Chemical,** etc.).

– Selon un montage de **feuillets enroulés en spirale** autour d'un collecteur, assurant en alternance et successivement l'écoulement de la charge et du gaz traité, celui des constituants isolés et la fonction de séparation (procédé **Delsep de Delta Engineering, Gosep de Envirogenics, Separex,** etc.).

Dans les dispositifs à fibres creuses, les calandres ont de 0,10 à 0,20 m de diamètre et de 3 à 6 m de longueur ; les diamètres interne et externe de chacun des éléments diffuseurs sont de l'ordre de 0,4 et 0,8 mm. Dans ceux à feuillets, qui comportent en général 6 enroulements de membrane en série en alternance avec des systèmes de circulation des gaz, les diamètres de calandres sont de l'ordre de 10, 20 et 25 cm.

Les applications recherchées portent essentiellement sur l'ajustement de composition de certains gaz, sur la séparation d'impuretés (gaz acides : H_2S, CO_2), sur la récupération ou la purification de certains constituants gazeux (H_2, CO_2, gaz naturel, etc.).

Dans le cas de l'enrichissement en hydrogène d'effluents issus d'unités d'hydrotraitement, le procédé **Prism TM** de Monsanto fournit, à partir de gaz à 60–75 % de H_2 ($\simeq$ 15 000 Nm^3/h) disponible sous 3,5 à $5{,}5.10^6$ Pa abs., un produit à 92–98 % volume de pureté, avec un rendement de 80 à 90 %, sous $2{,}0.10^6$ Pa abs.

I.1.4. La cryogénie

La purification cryogénique, comme l'absorption, se présente différemment selon qu'il s'agit d'enrichir en hydrogène un effluent dont les impuretés principales sont des hydrocarbures, ou d'éliminer, puis de produire à un degré de pureté élevé, un constituant particulier tel que l'oxyde de carbone.

Dans le premier cas, qui fait l'objet de l'étude actuelle, seule la **condensation partielle** s'applique industriellement. Dans le second, on peut aussi pratiquer le **lavage par du méthane ou de l'azote liquides** (voir chapitre I, paragraphe II). Mais alors, on pollue le gaz hydrogéné résiduel par l'un ou l'autre de ces deux composés, ce qui peut éventuellement limiter son domaine d'application ou, au contraire, faciliter son utilisation. Ainsi, l'emploi d'azote liquide constitue une solution intéressante pour la synthèse de l'ammoniac à partir d'un effluent issu de l'oxydation partielle de charges carbonées (voir chapitre I, paragraphe III.1.1), dans la mesure où, introduit avec l'hydrogène au niveau de 2 à 8 % volume, on a affaire à l'un des réactifs de la fabrication d'ammoniac, alors que le méthane, au contraire, constitue un diluant.

D'une manière générale, la condensation partielle s'effectue sur des effluents disponibles sous pression élevée et préalablement séchés ; elle consiste, après liquéfaction

à basse température des impuretés, à les revaporiser à basse pression de façon à récupérer l'énergie dépensée pour le refroidissement.

Lorsque le traitement porte seulement sur l'élimination des hydrocarbures les plus lourds, la condensation se produit dès – 40° C ; elle peut se réaliser à l'aide d'un dispositif externe d'apport de frigories qui réclame une faible consommation d'énergie. Par contre, lorsqu'il faut retirer des constituants tels que l'éthane, le méthane ou encore l'oxyde de carbone, les niveaux thermiques requis sont de l'ordre de – 155° C ; aussi, pour limiter les besoins énergétiques, doit-on faire appel soit à la détente Joule-Thomson de la fraction liquéfiée, soit à celle de l'hydrogène dans une turbine cryogénique à la température la plus basse de l'installation, opération qui s'effectue donc aux dépens d'un abaissement sensible de la pression de disponibilité.

Lorsque de l'oxyde de carbone est initialement présent (cas des gaz de synthèse issus de l'oxydation partielle ou du reformage à la vapeur par exemple), une teneur résiduelle est inévitable dans le gaz purifié ; elle est au mieux réduite à 2,5 % volume, pureté limite correspondant à la valeur donnée par les équilibres liquide-vapeur du mélange H_2–CO, sous la pression de travail (3,0 à $4{,}0.10^6$ Pa abs.), à la température maximale de refroidissement (≃ – 155° C). Une colonne méthane-oxyde de carbone permet éventuellement de séparer le CO.

La figure I.2 montre un schéma de récupération et de purification d'hydrogène de vapocraquage par détente Joule-Thomson et transfert de chaleur au moyen d'échangeurs à plaques. Le taux de récupération de l'hydrogène, à une pureté de 98 % volume, est ainsi de plus de 98,5 %, à partir d'un effluent, dont la teneur initiale est de 70 % volume.

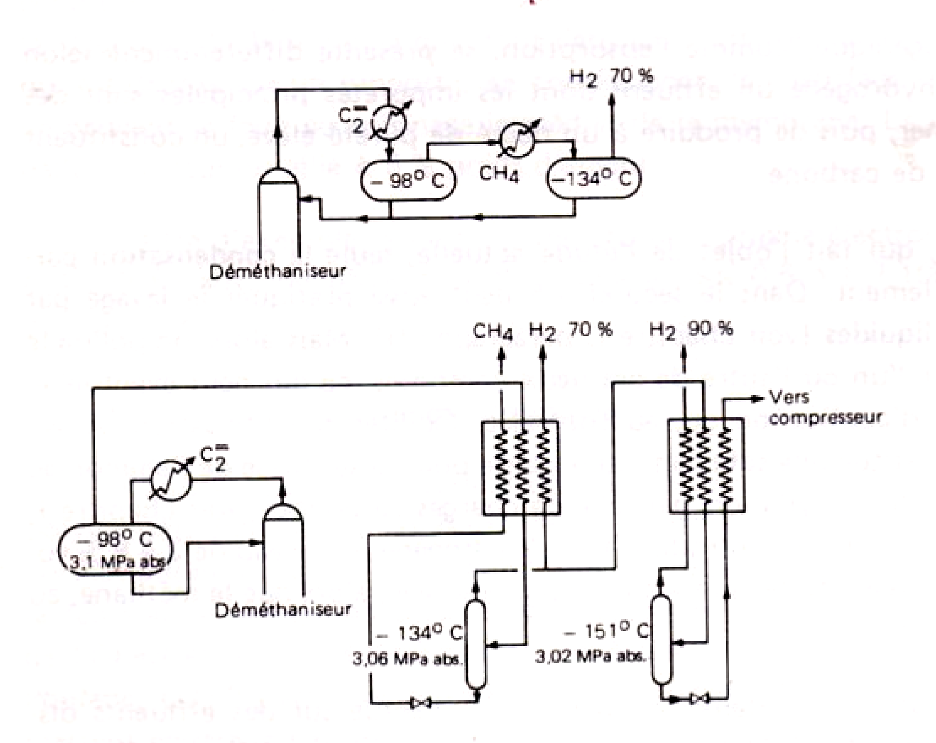


Fig. I.2.
Circuit de récupération et de purification de l'hydrogène par détente Joule-Thomson.

I.1.5. Les procédés chimiques de purification de l'hydrogène

On peut en principe recourir à des procédés chimiques qui transforment sélectivement les constituants hydrocarbonés polluant l'hydrogène.

On peut par exemple faire appel à la **décomposition thermique** de ces hydrocarbures en carbone et hydrogène suivant la réaction générale :

$C_nH_m \rightarrow n\,C + \frac{m}{2}\,H_2$ ou $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ $(\Delta H^o_{298} = 75.10^6\ kJ/mol)$

dans le cas du méthane.

Cette réaction, qui doit être réalisée à haute température (Fig. I.3), n'a pas été exploitée industriellement, à la fois en raison des conditions opératoires difficilement compatibles avec un appareillage économique et aussi à cause des difficultés rencontrées dans la séparation hydrogène-noir de carbone.

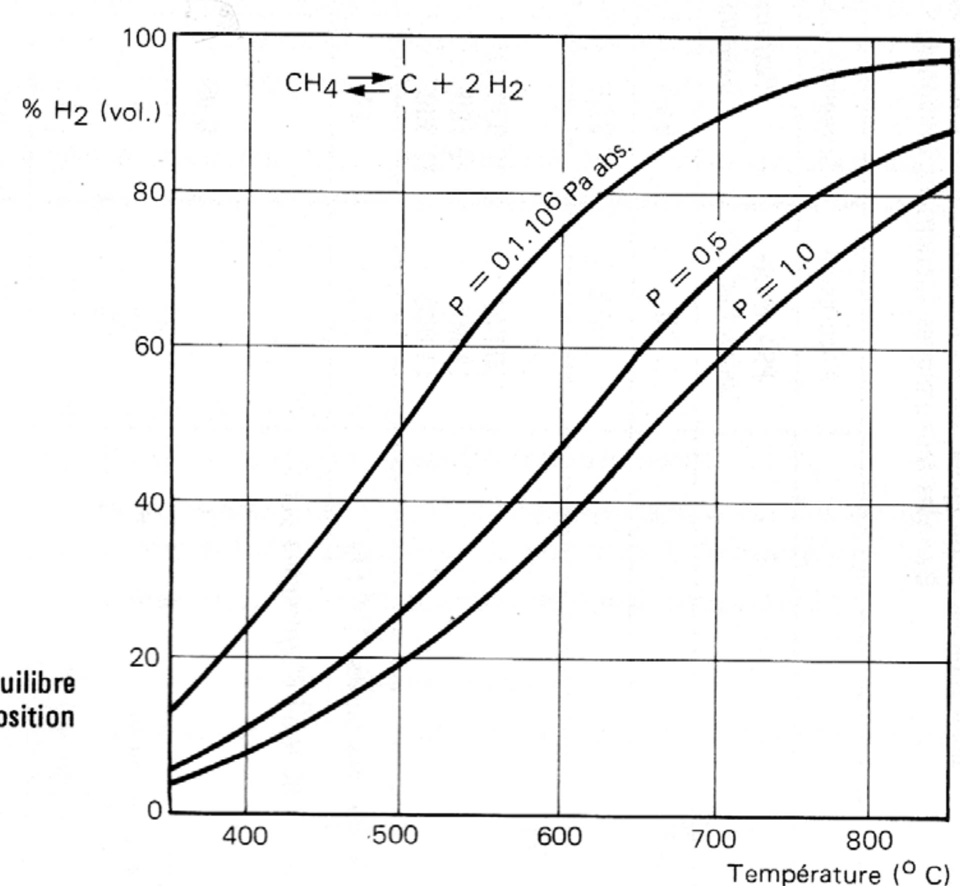


Fig. I.3. Equilibre de décomposition du méthane.

I.1.6. Données économiques

Le tableau I.2 rassemble diverses informations économiques relatives à la purification de l'hydrogène par adsorption, cryogénie et perméation.

Tableau I.2

Purification de l'hydrogène. Séparation des hydrocarbures et autres impuretés non oxygénées. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Procédé	Adsorption	Cryogénie (condensation)		Membranes organiques		
Technologie type	PSA Hysiv Union Carbide	Petrocarbon Development		Prism Monsanto		
Rendement en H_2 (%)	75	94,5	95	95,7	95	95
Pureté de H_2 (%)	99,5	92,5	95,2	87,8	95	99
Bilan matières (Nm^3/h) :						
Charge	30 000 (1)	30 000 (2)	30 000 (1)	30 000 (3)	30 000 (1)	30 000 (1)
Produit	19 000	18 700	25 300	19 900	25 200	24 200
Purge	11 000	11 300	4 700	10 100	4 800	5 800
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	13,5	17	14,5	16	29	43
Consommations pour 1 000 Nm^3 d'hydrogène pur :						
Utilités :						
Vapeur HP (t)	–	0,08	0,06	0,07	–	–
Electricité (kWh)	–	10	35	45	70	110
Eau de refroidissement (m^3)	–	6	6	4	–	–
Air instrument (Nm^3)	3	5	5	5	5	5
Divers (adsorbant, membranes) (FF)	3	5	5	3	3	5
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

(1) Composition (% vol.) : H_2 = 84 ; C_1 = 6,2 ; C_2 = 3,1 ; C_3^+ = 6,7 ; Pression = 2,35.10^6 Pa abs.

(2) Composition (% vol.) : H_2 = 60,8 ; N_2 = 20,0 ; CH_4 = 12,2 ; Ar = 3,1 ; NH_3 = 3,9 ; Pression = 7,0.10^6 Pa abs.

(3) Composition (% vol.) : H_2 = 60,8 ; N_2 = 20,0 ; CH_4 = 12,1 ; Ar = 3,2 ; NH_3 = 3,9 ; Pression = 14,0.10^6 Pa abs.

I.2. LES TECHNIQUES DE FABRICATION DE L'HYDROGENE A PARTIR DES HYDROCARBURES OU DES MATIERES PREMIERES CARBONEES

I.2.1. Les principaux schémas de mise en œuvre

Comme on l'a vu précédemment, la décomposition thermique des hydrocarbures n'est employée ni comme voie industrielle de fabrication de l'hydrogène, ni pour la purification de certains effluents. Par contre, elle intervient, en réaction secondaire, dans les procédés d'oxydations ménagées à l'oxygène et de reformage à l'eau, seuls commercialisés jusqu'à présent.

Les charges utilisées pour ce faire sont des plus diverses : gaz naturel (méthane, éthane, propane, etc.), coupes pétrolières (GPL, naphta, fuel, résidus sous vide, asphaltes, etc.), charbon, biomasse (déchets lignocellulosiques, bois, etc.). Selon le cas (procédé catalytique ou non), elles doivent ou non être au préalable débarrassées de certaines impuretés : dérivés soufrés, mercure, autres métaux ; par ailleurs, elles conduisent à des effluents de compositions variables qu'il convient de traiter en vue d'améliorer le rendement global de l'opération et en extraire l'hydrogène.

La figure I.4 donne un aperçu de la succession des traitements qui accompagnent la mise en œuvre des deux procédés industriels de base, destinés à la fabrication de l'hydrogène, que sont :

. l'**oxydation partielle,**
. le **reformage à la vapeur.**

Il s'agit des transformations suivantes :

— La **conversion du CO** à la vapeur d'eau **(shift conversion).**

— L'**extraction des gaz acides** CO_2 et H_2S, complétée dans le cas des effluents soufrés d'une unité Claus permettant d'éviter le rejet de polluants à l'atmosphère.

— La **purification finale** destinée à éliminer les dernières traces de CO.

Les **prétraitements** sont, selon le schéma considéré :

— Pour le reformage à la vapeur : la **désulfuration,** dont le but essentiel est d'assurer la protection du catalyseur.

— Pour l'oxydation partielle à l'oxygène : la **distillation de l'air**.

I.2.2. L'oxydation partielle

Ce type de procédé permet en théorie de traiter n'importe quelle charge gazeuse, liquide ou solide. En pratique, cependant, on le réserve à la conversion des matières premières les moins élaborées telles que les hydrocarbures lourds (fuel notamment) et

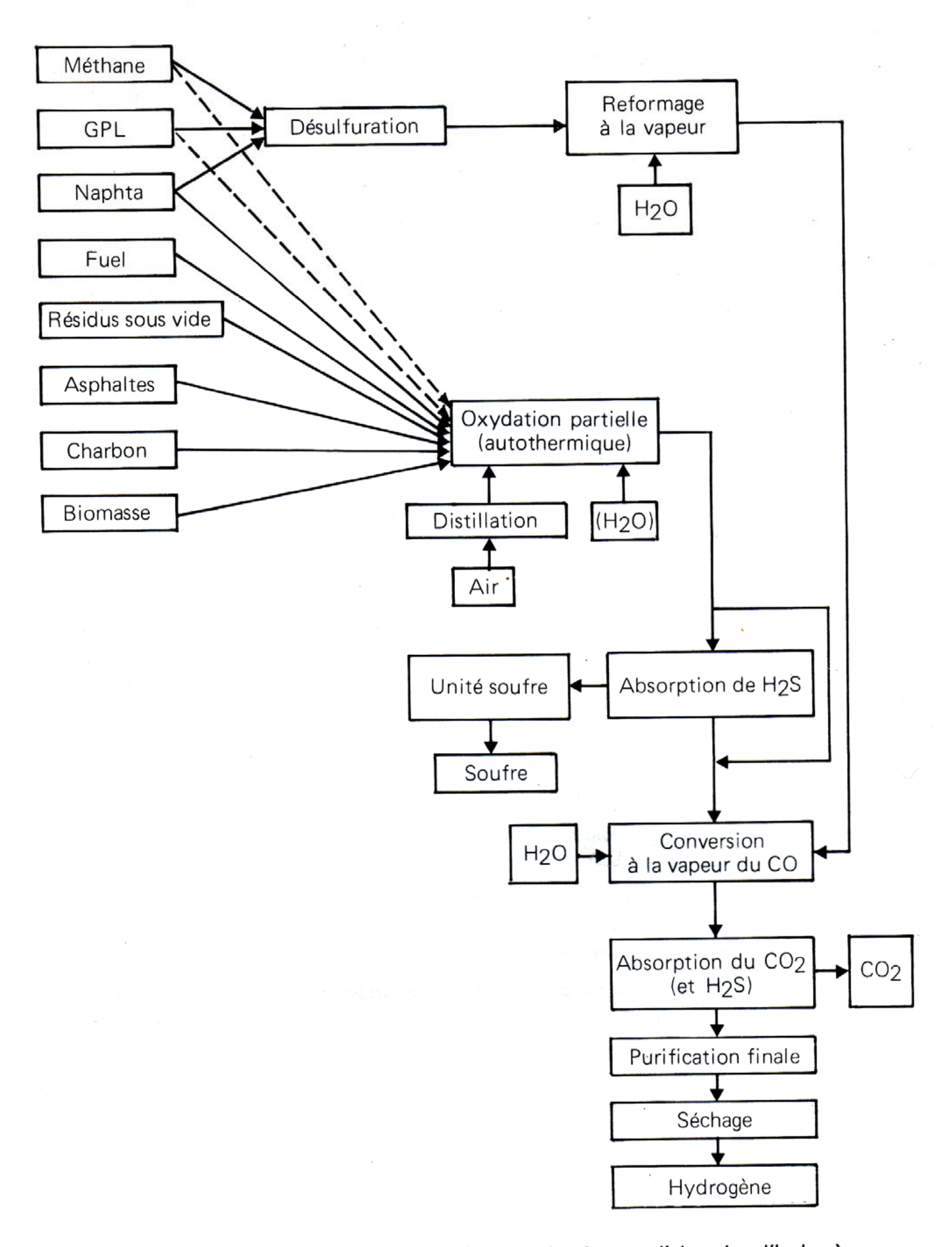


Fig. I.4. Schémas de mise en œuvre des charges carbonées pour l'obtention d'hydrogène.

éventuellement, dans le futur, les résidus pétroliers (asphaltes), le charbon et la biomasse (bois). Dans ce cas, d'ailleurs, la transformation est le plus souvent appelée **«gazéification»**.

I.2.2.1. Aspects thermodynamiques et cinétiques des réactions mises en jeu

Les mécanismes chimiques qui interviennent dans l'oxydation ménagée des hydrocarbures sont extrêmement complexes. Une interprétation simplifiée du phénomène peut cependant être apportée en considérant le méthane. Dans ce cas, on est amené à envisager les transformations suivantes :

1. Une réaction de combustion : comme elle se déroule à température élevée, où le CO est un des principaux produits formés, il est commode (1) pour les calculs thermodynamiques, d'admettre la représentation globale suivante :

$$CH_4 + 3/2\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2O \qquad \text{(Tableau I.3-8)}$$

Tableau I.3

Variations d'enthalpie et d'entropie des réactions liées à l'oxydation partielle du méthane

	ΔH^o_{298} (kJ/mol)	ΔS^o_{298} u.e
1. $CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$	206,225	214,83
2. $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$	– 41,178	42,42
3. $CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2$ réactions (1 + 2)	165,047	172,41
4. $CH_4 \rightleftarrows C_{(g)} + 2H_2$	74,874	75,01
5. $2CO \rightleftarrows C + CO_2$ réactions (4 + 2 – 1)	– 172,528	– 176,54
6. $C_{(g)} + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$ réactions (1 – 4)	131,350	134,10
7. $CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2$	247,402	257,25
8. $CH_4 + 3/2\ O_2 \rightleftarrows CO + 2H_2O$	– 519,515	81,62

(1) On pourrait aussi se fixer un autre cheminement thermodynamique conduisant aux mêmes produits. Par exemple :

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ $\qquad H_2O \rightleftarrows H_2 + 1/2\ O_2$ $\qquad H_2 + CO_2 \rightleftarrows CO + H_2O$

2. Il faut y ajouter, pour l'oxyde de carbone, la réaction d'équilibre suivante :

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$ (Tableau I.3-2)

due à la présence de l'eau formée lors de la combustion ou apportée par la vapeur injectée.

3. Une réaction de décomposition de l'hydrocarbure :

$$CH_4 \rightleftarrows C_{(g)} + 2\,H_2$$ (Tableau I.3-4)

La première transformation est exothermique et exentropique ; elle est quasi complète et permet en outre d'atteindre la température nécessaire à l'opération qui, exception faite d'un préchauffage à faible niveau thermique, se déroule adiabatiquement.

La deuxième réaction dépend d'un équilibre qui évolue dans le sens recherché à basse température. D'un point de vue thermodynamique, pour obtenir des teneurs élevées en hydrogène dans l'effluent produit (gaz de synthèse brut), il faut donc réaliser des conditions de fonctionnement assurant les plus faibles niveaux thermiques possibles. En pratique, cette considération n'est pas compatible avec l'opération d'oxydation partielle qui, à cause de son exothermicité, crée une haute température de réaction (950 à 1 250° C).

Il est donc nécessaire de corriger cet effet par un traitement complémentaire de conversion catalytique du CO, après avoir refroidi le gaz obtenu ; ainsi, par injection d'eau en excès et diminution de la température, on atteint des conditions qui amènent l'équilibre à se déplacer vers la production d'hydrogène.

La troisième transformation enfin, de décomposition du méthane en ses éléments, favorisée par la haute température atteinte, constitue la réaction parasite principale (Fig. I.2).

La présence de CO_2 et d'eau permet dans une certaine mesure de combattre ces effets nocifs, dus à la formation de carbone pulvérulent, au moyen des équilibres suivants :

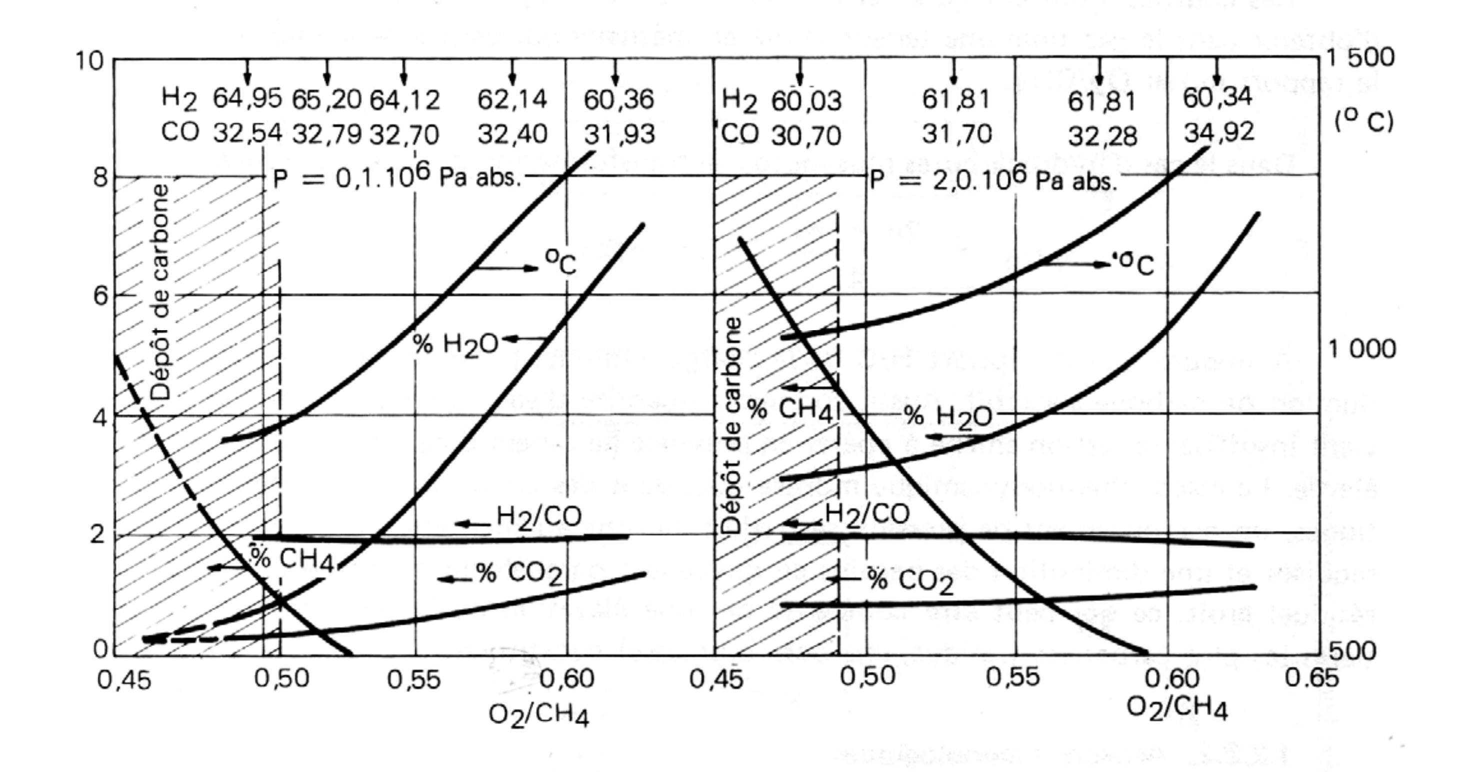
$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$ (Equilibre de Boudouard, tableau I.3-5)

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$$ (Tableau I.3-6)

Les résultats d'une étude thermodynamique, qui tient compte de ces trois réactions, peuvent être traduits, pour un système opérant adiabatiquement, dans un graphique où l'on a porté en fonction du rapport des quantités d'oxygène et de méthane utilisées (Fig. I.5) :

– La zone de production du noir de carbone.
– Les courbes donnant la teneur en CO, CH_4, H_2O et le rapport H_2/CO.
– La température finale de l'opération.

L'échelle de l'abscisse supérieure donne en pourcent volume la teneur en CO et H_2 de l'effluent gazeux.



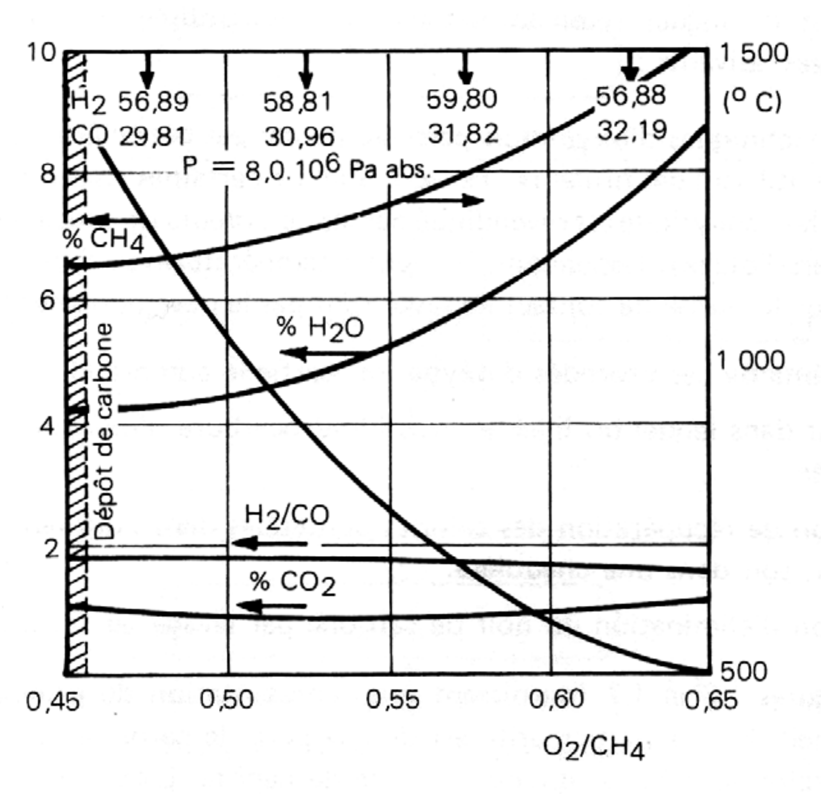


Fig. I.5. Préchauffage des réactifs 593° C.
Oxydation partielle du mélange. Composition à l'équilibre.

(D'après C. Raimbault-I.F.P.)

Ces courbes montrent qu'il est possible, en évitant la production de noir de carbone, d'obtenir dans le gaz final une teneur faible en méthane qui peut être adaptée en ajustant le rapport initial O_2/CH_4.

Dans le cas d'hydrocarbures plus lourds, la transformation de base est la suivante :

$$C_nH_m + \frac{2n + m}{4} O_2 \rightleftarrows nCO + \frac{m}{2} H_2O$$

A mesure que le rapport H/C de la charge diminue, la tendance à favoriser la production de carbone s'accroît. Aussi, comme la quantité d'eau formée par combustion devient insuffisante, est-on amené à opérer en présence de vapeur d'eau, même à température élevée. Le calcul thermodynamique montre que, dans des conditions de température identiques, un accroissement de pression se traduit par une augmentation des quantités d'eau requises et une diminution des besoins en oxygène ; parallèlement, la teneur en méthane résiduel croît, ce qui peut être compensé par une élévation de la température. Les matières les plus carbonées (résidus, charbon, biomasse) constituent le cas limite.

I.2.2.2. Aspects technologiques

On peut distinguer selon la matière première utilisée les trois principaux groupes de technologies suivants :

a) Les techniques d'**oxydation partielle de coupes pétrolières,** qui sont généralement thermiques et utilisent des brûleurs (Texaco, Shell) ; certaines emploient des masses de contact dont l'effet catalytique est revendiqué par les détenteurs de procédés (Onia-Gegi, Montecatini, Koppers-Totzek). Cependant, les hautes températures utilisées et le danger du dépôt de carbone sur la masse de contact ne favorisent pas le développement de ces technologies.

Le schéma de ces procédés d'oxydation partielle comprend :

- Un brûleur dans lequel on injecte, avec l'hydrocarbure, l'oxygène et de la vapeur d'eau préchauffée.
- Une section de récupération des calories contenues dans l'effluent gazeux soit par contact direct, soit dans une chaudière.
- Une section d'élimination du noir de carbone par lavage ou filtration.

Les figures I.6 et I.7 fournissent une représentation de principe d'unités du type Texaco et Shell dont la particularité est de récupérer le carbone formé par lavage à l'eau, puis de l'extraire de la boue obtenue à l'aide de naphta. L'extrait peut être alors soit homogénéisé avec la charge et envoyé ainsi directement au réacteur d'oxydation partielle (version Shell), soit préalablement traité par entraînement à la vapeur par rebouillage en présence d'hydrocarbures plus lourds : fuel ou pétrole brut, de façon à séparer le naphta et à le recycler (version Texaco).

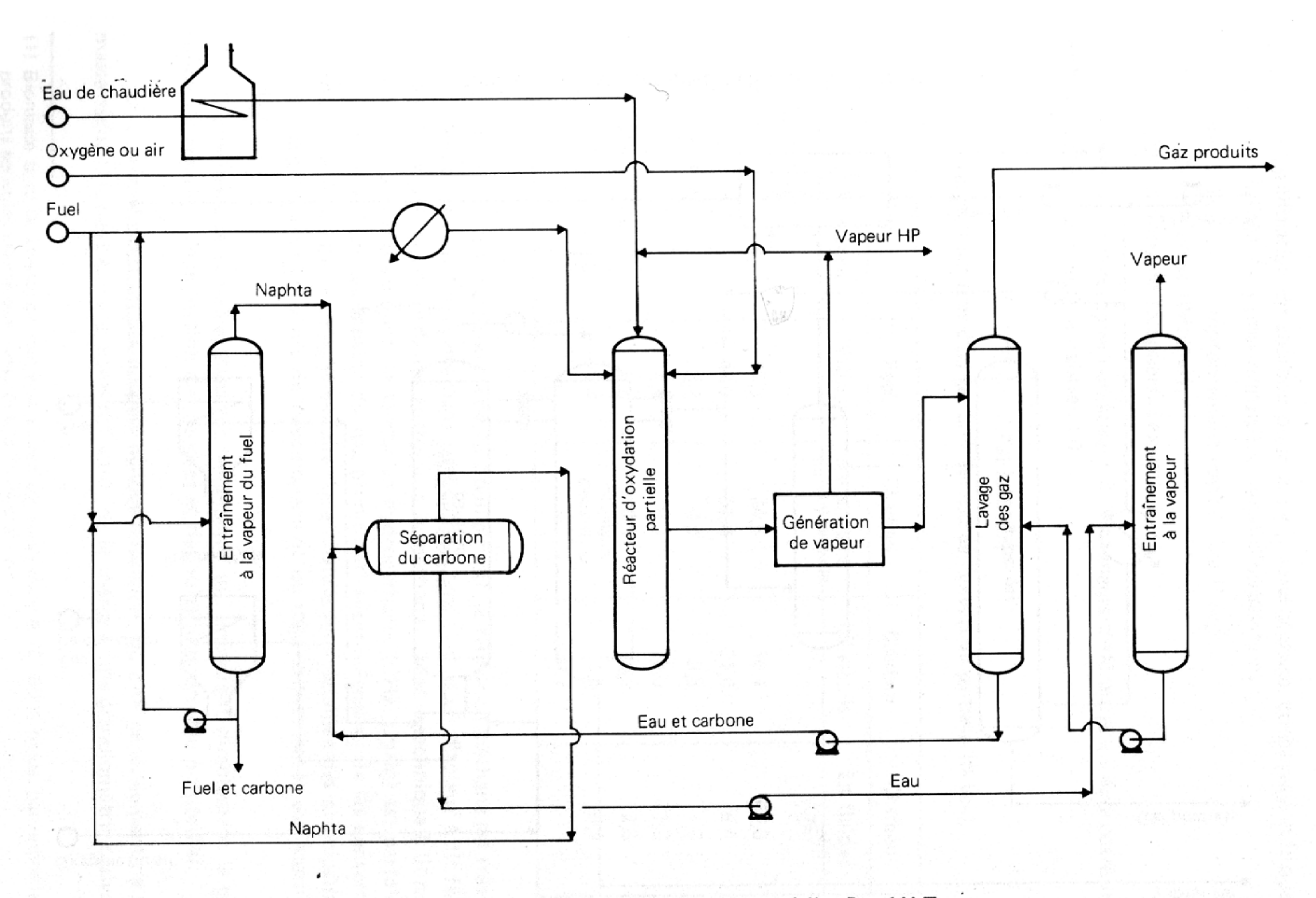


Fig. I.6. Production d'hydrogène par oxydation partielle. Procédé Texaco.

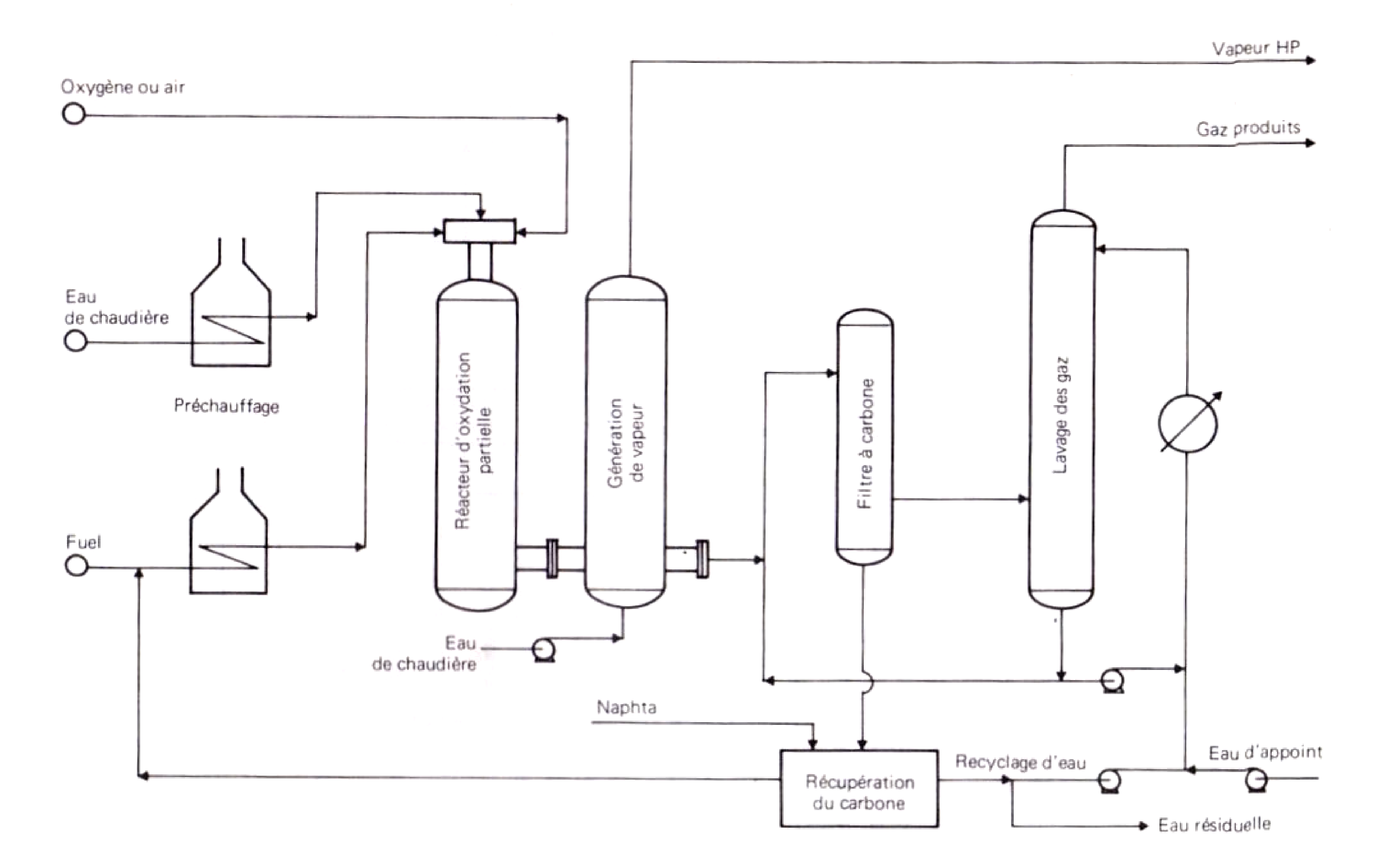


Fig. I.7. Production d'hydrogène par oxydation partielle. Procédé Shell.

b) La **gazéification du charbon** pour sa part, après séchage, concassage et broyage de la charge, est réalisée dans trois principaux types d'installations :

– Réacteurs à lit mobile, improprement appelé fixe (Lurgi).
– Réacteur à lit fluidisé (Winkler).
– Réacteur à lit entraîné (Koppers, Texaco).

Ces diverses technologies conduisent à des teneurs différentes en hydrocarbures du gaz brut, comme le montre le tableau I.4.

Tableau I.4

Composition type d'un gaz brut sec issu de l'oxydation partielle (% vol.)

Charge	Fuel	Charbon	Charbon	Charbon
Type de réacteur	Brûleur	Lit entraîné	Lit mobile	Lit fluidisé
Constituants :				
H_2	47,3	34,7	38,1	40,0
CO	46,7	52,4	21,0	35,0
N_2 + A	0,2	0,9	0,8	1,6
CO_2	4,4	10,3	29,0	21,0
CH_4, C_2H_6	0,6	0,1	9,0	2,0
H_2S + COS	0,8	1,6	1,4	0,4
NH_3	–	–	0,7	

Ainsi, dans le cas du lit entraîné (à double flux), la teneur en méthane est très faible et ne nécessite pas un fractionnement particulier. Dans celui d'un réacteur à lit fluidisé, il ne se forme pas d'hydrocarbures autres que le méthane ; avec la technique à lit mobile, fonctionnant à contre-courant, la teneur en hydrocarbures (CH_4, C_2H_6) est parfois telle qu'il est nécessaire de les séparer du gaz produit et, éventuellement, de les convertir par un reformage à la vapeur complémentaire. Une analyse plus détaillée des principaux procédés de gazéification en cours de développement ou déjà industrialisés est fournie par le tableau I.5.

D'une manière générale, dans les traitements qui entourent directement la gazéification du charbon, l'élimination des cendres et des suies joue un rôle primordial.

c) La **transformation des déchets lignocellulosiques**, ou plus généralement de la biomasse sèche [1], peut se faire, après réduction de la charge à une granulométrie convenable

(1) Biomasse dont la teneur en matières sèches est supérieure à 70–80 % poids, par opposition aux produits agricoles «humides», destinés à la fermentation.

Tableau I.5

Caractéristiques générales des principaux procédés de gazéification de charbons bitumineux

Procédé	Lurgi Cendres sèches	Winkler	Koppers-Totzek	Lurgi Cendres fondues	Shell-Koppers	Saarberg-Otto	Texaco	U. Gas
	Commercialisé	Commercialisé	Commercialisé					
Pression (10^6 Pa abs.)	3,0	0,1–2,0 (1)	0,1	4,0 à 10,0	3,0	2,5	3,0 à 10,0	2,0
Type de réacteur	Lit fixe	Lit fluidisé	Lit entraîné	Lit fixe	Lit entraîné	Lit turbulent	Lit entraîné	Lit fluidisé
Composition type (% vol.) :								
H_2	38	35 (2)–35 (1, 2)	32–29 (2)	28	29–30 (2)	31	34–36	50
CO	21	48–52	55–56	54	64–62	58	44–51	37
CO_2	29	19– 9	11–12	4	4– 7	9	13–19	9
CH_4	8	2– 3	–	7	–	–	ϵ	3
Sous-produits	Phénols goudrons			Phénols goudrons				
Rapport H_2/CO	1,81	0,73–0,67	0,58–0,52	0,52	0,45–0,48	0,53	0,77–0,71	1,35

(1) Variante Winkler haute température.

(2) Charbon sub-bitumineux/lignite.

par broyage, soit par oxydation partielle proprement dite, selon une technologie analogue à celle employée pour le charbon, soit par pyrolyse rapide. Ces deux voies se différencient par le mode d'intervention de l'oxygène, éventuellement de l'air, direct dans le premier cas et indirect dans le second, dans la mesure où la chaleur nécessaire à l'opération s'obtient alors par combustion séparée des résidus de la pyrolyse (tar).

— La **gazéification du bois**, ou plus généralement de la biomasse, se déroule selon un processus complexe dans lequel on peut distinguer trois stades :

. Le séchage entre 100 et 300° C.
. La pyrolyse entre 200 et 500° C ou plus.
. La réduction et l'oxydation qui interviennent entre l'oxygène, l'eau, le gaz carbonique, l'oxyde de carbone et le carbone, à une température inférieure à 1 000° C pour le bois.

Comme pour le charbon, les gazéifieurs peuvent être de trois types : à lit «fixe», entraîné ou fluide. Dans le premier cas, il s'agit plutôt de lits mouvants, où le combustible s'écoule par gravité avec élimination des cendres au fond du réacteur par un dispositif à grille mobile ou en discontinu. Les gaz circulent parallèlement en co ou contre-courant, ou encore perpendiculairement.

C'est une technologie déjà ancienne, aujourd'hui remplacée par la fluidisation de fines particules (grains de sable, produits de carbonisation, cendres) à l'aide d'un courant gazeux de débit contrôlé. Quant aux réacteurs à lits entraînés, ils n'ont pas encore été employés dans le traitement des déchets lignocellulosiques.

Les seules réalisations de gazéification industrielle ont porté sur la valorisation des déchets urbains. Le procédé Purox d'Union Carbide représente en la matière une technologie type. De nombreux développements ont lieu avec le bois ; le tableau I.6 fournit un aperçu de compositions de gaz secs obtenus, variables avec la nature du gazéifieur et de la charge.

Tableau I.6

Compositions types de gaz secs issus de la gazéification du bois (% vol.)

Procédé	Oxydation partielle	Pyrolyse rapide
N_2	0,3	–
H_2	28,4	15,5
CO	47,5	32,5
CO_2	17,2	38,0
CH_4 }		11,5
Lourds }	6,6	2,5
Total	100,0	100,0

— La **pyrolyse rapide** a été développée notamment par une filiale d'Occidental Petroleum : Garrett Energy Research and Engineering, ainsi que par Battelle Columbus. Il s'agit, dans ces deux procédés, de réaliser dans des sections d'appareillage ou des équipements isolés du point de vue des transferts gazeux, successivement le séchage du bois, puis sa pyrolyse vers 800–900° C au moyen des fumées obtenues par combustion des résidus formés. Ce faisant, on obtient des effluents à plus haut pouvoir calorifique. Les échanges thermiques se font soit sur la biomasse elle-même, qui progresse par gravité d'une section à l'autre, soit au moyen d'un solide caloporteur qui se charge en goudrons avant d'être nettoyé par combustion et recyclé.

I.2.3. Le traitement à la vapeur d'eau (vaporeformage)

Ce type de procédé, qui opère en présence de catalyseurs, permet de traiter des charges allant du méthane jusqu'à des coupes de point final 200° C, ces dernières étant actuellement peu utilisées [1].

I.2.3.1. Aspects thermodynamiques et cinétiques des réactions mises en jeu

Le **reformage à la vapeur** repose essentiellement sur l'oxydation ménagée par l'eau du méthane ou plus généralement des hydrocarbures. Les principales réactions rencontrées sont alors les suivantes :

$$C_nH_m + \frac{1}{8}(4n - m)H_2O \rightleftarrows \frac{1}{8}(4n + m)CH_4 + \frac{1}{8}(4n - m)CO_2$$

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

La première transformation, exothermique, est pratiquement complète entre 400 et 600° C, températures auxquelles la seconde, endothermique et exentropique, donc favorisée par les faibles pressions, est encore limitée par un équilibre, ainsi que le montre le tableau I.7 où le calcul a été fait pour un mélange initial stœchiométrique eau-méthane, à pression atmosphérique.

Même en augmentant la proportion d'eau dans le mélange, il n'est pas possible de convertir la totalité du méthane ; on doit alors le transformer par une opération de conversion en présence d'oxygène ou d'air appelée **reformage secondaire** ou **postcombustion**. Elle s'apparente à une oxydation partielle en présence de catalyseurs et elle est surtout pratiquée pour la préparation du gaz destiné à la synthèse de l'ammoniac (voir paragraphe III.1.2).

(1) Des développements pilotes sont en cours pour le traitement par reformage à la vapeur de résidus lourds par la société japonaise Toyo Engineering.

Tableau I.7

Concentrations à l'équilibre $CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$

(° C)	CH_4 (% mol.)	H_2O (% mol.)	CO (% mol.)	H_2 (% mol.)
427	42,6	42,6	3,7	11,1
527	30,0	30,0	10,0	30,0
627	14,50	14,50	17,5	52,5
727	5,55	5,55	22,2	66,7
827	1,80	1,80	24,1	72,3
927	0,50	0,50	24,5	74,5

De plus, comme la température est trop élevée pour que l'équilibre du CO se déplace dans le sens de la production d'hydrogène, on devra, dans une opération séparée, convertir l'oxyde de carbone par la vapeur d'eau à basse température.

Enfin, la quantité théorique de vapeur d'eau est déterminée non seulement par les réactions précédentes, mais par la nécessité d'empêcher la transformation suivante :

$$2CO \rightleftarrows CO_2 + C \qquad \text{(Equilibre de Boudouard)}$$

à laquelle on doit substituer l'action de l'eau sur le CO :

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

I.2.3.2. Le catalyseur et ses conditions d'emploi

Pour **le reformage principal, dit primaire, le catalyseur** utilisé en présence de méthane est le plus souvent constitué de **nickel supporté** par de l'alumine. Pour ralentir la formation de carbone, on lui associe de la potasse qui facilite l'action de l'eau sur l'oxyde de carbone.

Pour une charge naphta, le catalyseur est à base soit de nickel déposé sur silico-aluminate de calcium ou de magnésium dopé à la potasse, soit de nickel sur support alumine promue à l'uranium. En postcombustion, on emploie en général du nickel sur aluminate de calcium.

Ces catalyseurs travaillent dans des conditions relativement sévères de température, pression et rapport vapeur d'eau/hydrocarbures. Ils opèrent ainsi entre **850 et 940° C** en sortie de zone de réaction, sous des pressions en moyenne de l'ordre de **1,5 à 2,5.10^6 Pa abs.**, pouvant atteindre dans les procédés les plus modernes 4,0.10^6 Pa abs. En effet, bien que la thermodynamique incite à l'utilisation de basses pressions, il est économiquement intéressant, pour réduire les frais de purification et de compression avant usage, de rechercher des niveaux de pression les plus élevés possibles. Enfin, sur la plupart des installations, on pratique des rapports **H_2O/hydrocarbures** à l'entrée des réacteurs compris entre **2 et 4,** ce qui représente 2 à 3 fois la stœchiométrie nécessaire.

De ce fait, la présence accidentelle d'eau liquide et les températures élevées facilitent à la fois le frittage du métal et celui du support qui, par conséquent, doit être aussi stable que possible et de grande surface. D'autre part, l'existence de nickel rend les systèmes utilisés sensibles à des impuretés comme les composés sulfurés, les halogènes, l'arsenic, susceptibles de donner lieu à des réactions difficilement réversibles. Pour éviter une trop forte désactivation, il est alors nécessaire d'effectuer une désulfuration préalable des charges jusqu'à des teneurs résiduelles de 0,05 à 0,1 ppm. Le soufre potentiel est ainsi transformé, vers 350– 450° C, sous $5{,}0.10^6$ Pa abs., en présence de catalyseurs à base de cobalt et de molybdène, en hydrogène sulfuré, qui est ensuite adsorbé sur des masses d'oxyde de zinc. Enfin, à haute température, il se produit une migration de la potasse qui entraîne une corrosion basique des équipements et une cokéfaction plus rapide des fractions de lit catalytique où il n'y a plus de potasse.

Les V.V.H., par rapport à la charge hydrocarbonée vaporisée, sont habituellement de l'ordre de 1 600 à 2 000 h^{-1} pour le reformage primaire ; dans les traitements à haute pression (2,5 à $3{,}0.10^6$ Pa abs.), elles atteignent 5 000 h^{-1}. En postcombustion, qui permet de réduire à 0,1 – 0,3 % volume les quantités de méthane résiduelles dans le gaz sec, les V.V.H. sont d'environ 2 500 à 3 000 h^{-1}.

D'une manière générale, les conditions opératoires doivent être adaptées à la nature de la charge disponible et au produit désiré. Le tableau I.8 donne le résultat de diverses opérations de reformage primaire à la vapeur dans des conditions variées de charge, température, pression, quantité d'eau, etc.

Tableau I.8

Reformage à la vapeur (premier réacteur)

Charge	Méthane 99,5 %	Méthane (1) 96 %	Propane 98 %	Naphta $CH_{2,10}$	Naphta $CH_{2,12}$	Naphta $CH_{2,3}$
Température sortie four (° C)	790	820	790	760	685	800
Pression sortie four (10^6 Pa abs.)	2,1	3,2	2,1	1,6	3,1	0,3
Mole de vapeur par carbone de charge	4	3,5	4	2,4	2	5,7
Produit gaz sec (% vol.) :						
H_2	77,45	69,30	73,73	63,70	43,40	74,00
CO	12,40	9,70	13,30	12,90	6,20	8,90
CO_2	10,05	10,40	12,82	14,70	18,10	17,00
CH_4	0,10	10,60	0,15	8,70	32,30	0,10
Vapeur sortie four/gaz sec	0,579	0,768	0,660	0,447	0,710	1,04

(1) C_2H_6 : 3 % ; C_3H_8 : 1 %.

I.2.3.3. Aspects technologiques

Les réacteurs utilisés présentent de nombreuses analogies avec ceux du vapocraquage (chapitre II, paragraphe I.4.1). Il s'agit en effet de **fours tubulaires**, susceptibles dans l'état actuel de la technologie d'être répartis en quatre types principaux :

– Les fours verticaux avec brûleurs de sole à air aspiré, consommant le gaz de purge de l'installation.

– Les fours à cellules accolées, avec chauffe latérale au moyen de rangées de brûleurs à gaz à air aspiré également (K.T.I. ex Selas par exemple).

– Les fours verticaux avec brûleurs de voûte, à flamme courte et généralement à air forcé, ce qui autorise la combustion de liquides (Topsøe par exemple).

– Les fours à terrasses munies de brûleurs à tirage naturel ou de brûleurs mixtes capables d'admettre une grande variété de combustibles gazeux ou liquides (Foster Wheeler par exemple). Bien que plus onéreux, ils sont caractérisés par une plus grande souplesse de fonctionnement et une meilleure homogénéité de chauffage.

Dans chacun de ces types de réacteurs, la chambre de combustion travaille en dépression au moyen d'un ventilateur de tirage ; on y distingue deux sections principales :

– Une **zone de convection**, où les calories récupérées sur les fumées assurent, à l'aide de faisceaux tubulaires disposés le plus souvent horizontalement, plusieurs services : le préchauffage en deux temps de la charge à réformer, celui du mélange vapeur d'eau-hydrocarbures jusqu'à une température de 450 à 570° C, mais toujours inférieure à celle du craquage, la surchauffe de la vapeur à un ou plusieurs niveaux de température, la génération de vapeur, le préchauffage de l'eau de chaudière et, éventuellement, celui de l'air de combustion. Dans ces conditions, les rendements thermiques avoisinent 90 % avec des fumées envoyées à la cheminée à 180-200° C.

– Une **zone de radiation** par les gaz de combustion et par le réfractaire, notamment dans le cas des fours à terrasses. Elle comporte un faisceau de tubes remplis de catalyseur, au nombre de 500 dans les plus grandes unités, dont le diamètre interne est compris entre 8,3 et 12,6 cm, la longueur de 10 à 15 m maximum, l'épaisseur inférieure à 18–20 mm et assurant des transferts de chaleur, rapportés à la surface intérieure, qui atteignent en moyenne 225 à 250.10^6 J/h.m^2. Ces tubes sont disposés verticalement en une ou plusieurs rangées séparées par des brûleurs selon le type de four, suspendus à des dispositifs de contre-poids ou de ressorts permettant d'éviter le fluage dû à la dilatation (250 mm pour une longueur de 15 m), reliés en haut et en bas à des distributeurs et collecteurs d'entrée et de sortie. Leur remplissage à froid doit être suffisamment soigné pour que, d'un tube à l'autre, la perte de charge, qui peut actuellement s'élever à $0,5.10^6$ Pa rel., ne connaisse pas de variations de plus de 5 % par rapport à la valeur moyenne ; sinon les modifications de débits qui en résultent peuvent entraîner des surchauffes locales importantes. Ils sont en aciers alliés, en général 25–20 chrome-nickel, à même de supporter des températures de

peau de l'ordre de **900–950° C,** et au **maximum de 1 000° C** ; les aciers 25–35 chrome-nickel permettent de dépasser cette limite et d'opérer à des pressions de réaction supérieures à **2,0.10⁶ Pa abs.**

Les collecteurs de sortie, en Incoloy 800 ou en Manaurite 900, doivent être suivis de lyres de dilatation (ou queues de cochon) à même de compenser les effets mécaniques dus aux variations rapides de température. Ils débouchent sur des **chaudières de récupération** qui sont en général de deux types :

– **A tubes de fumées,** compactes et peu coûteuses, mais limitées à la production de vapeur à $7{,}0.10^6$ Pa abs.

– **A tubes d'eau verticaux,** d'une hauteur de l'ordre de 10 m, beaucoup plus performantes mais d'entretien plus délicat.

Un **économiseur** achève la récupération de calories sur le gaz reformé, qui est alors admis dans les traitements ultérieurs à une température d'environ 130–150° C.

La figure I.8 fournit une représentation simplifiée de la section de reformage à la vapeur de gaz naturel au moyen d'un four à terrasses équipé de ses installations périphériques (désulfuration, chaudières de récupération, ballon de vapeur, etc.).

I.2.4. Le traitement autothermique

Certains procédés combinent les deux techniques précédentes de façon à compenser, par une combustion à l'oxygène ou à l'air, l'endothermicité du traitement à la vapeur. Il s'agit notamment de la technologie développée en commun dans les années 1950 par la Société Belge de l'Azote (S.B.A.) et Haldor Topsøe, puis des techniques basse pression proposées par la suite par Onia, B.A.S.F., etc.

Dans son principe, le procédé S.B.A.-Topsøe consiste à mélanger à de la vapeur d'eau les gaz issus du brûleur et à envoyer l'ensemble dans un réacteur à **lit fixe** sur un **catalyseur** à base de **nickel,** sous environ **$2{,}0.10^6$ Pa abs.,** vers **950° C.** Une telle technique, parfois appelée oxydation catalytique partielle, ne s'applique qu'à la transformation du gaz naturel, des GPL ou des naphtas en raison notamment, lors de l'emploi de charges plus lourdes, des problèmes de séparation préalable des dérivés soufrés que le catalyseur ne supporte pas et des dépôts trop importants de groudrons et de coke. Le tableau I.9 donne quelques compositions types de gaz obtenus dans ce genre de procédés.

On constate qu'il est ainsi possible, grâce à cette technique, de produire directement un gaz à basse teneur en méthane ; mais, pour obtenir de l'hydrogène pur, cette méthode nécessite l'usage d'oxygène pour la combustion ; un tel inconvénient disparaît lorsqu'il s'agit de produire un gaz destiné à la synthèse de l'ammoniac où, au contraire, la présence d'azote est indispensable et provient de l'air utilisé pour la transformation.

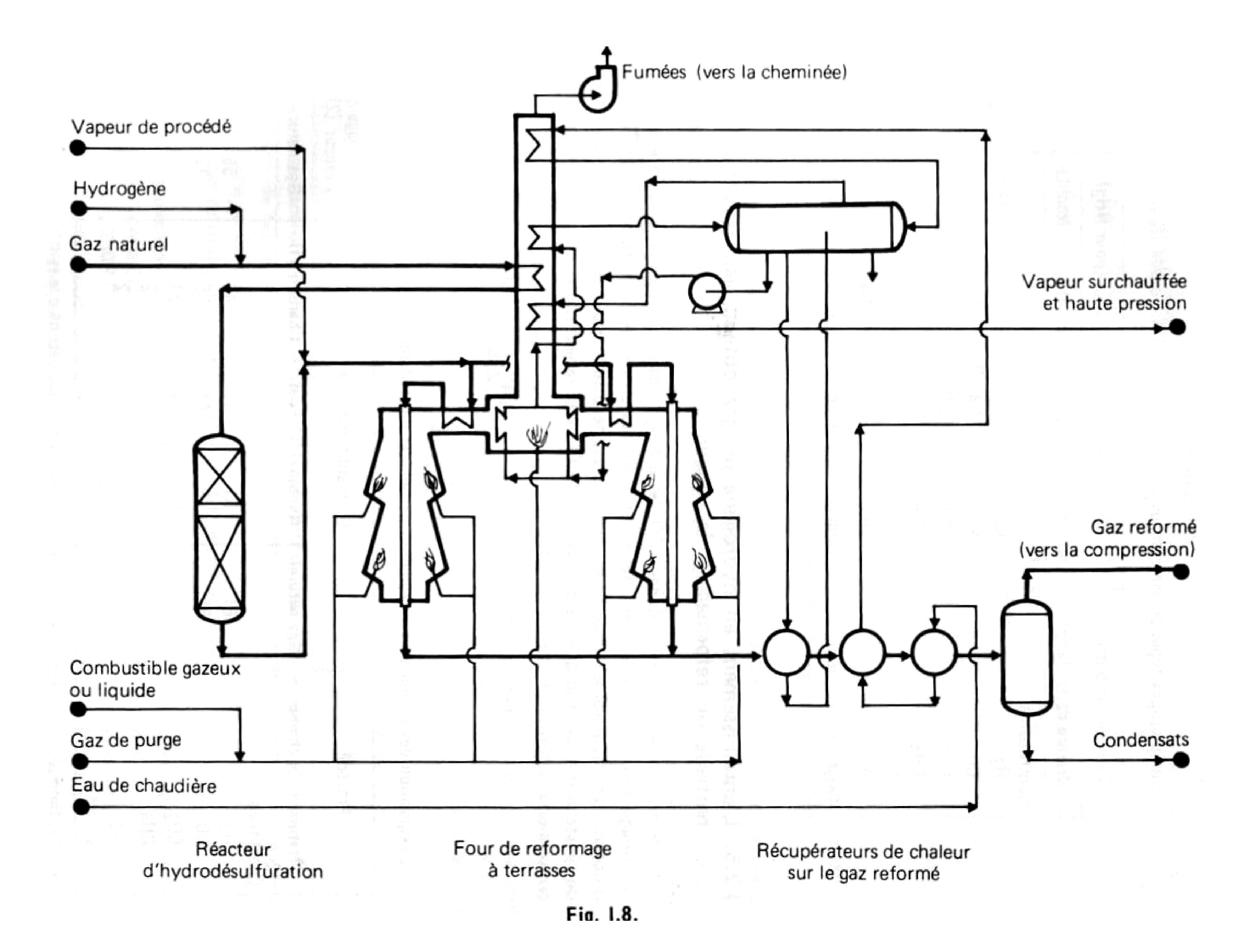

Fumées (vers la cheminée)
Vapeur de procédé
Hydrogène
Gaz naturel
Vapeur surchauffée
et haute pression
Gaz reformé
(vers la compression)
Combustible gazeux
ou liquide
Gaz de purge
Condensats
Eau de chaudière
Réacteur
d'hydrodésulfuration
Four de reformage
à terrasses
Récupérateurs de chaleur
sur le gaz reformé

Fig. I.8.

Tableau I.9

Compositions types de gaz obtenus dans le procédé S.B.A.-Topsøe (% vol.)

Type de combustion	A l'oxygène		A l'air (pour NH_3)	
Nature de la charge	Gaz naturel	Naphta	Gaz naturel	Naphta
Constituants :				
H_2	68,3	62,6	52,9	48,0
CO	20,3	16,4	14,6	15,0
CO_2	10,5	20,6	9,8	16,0
CH_4	0,4	0,1	0,3	0,1
N_2	0,2	0,1	22,0	20,3
A	0,3	0,2	0,4	0,6
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

I.2.5. L'enrichissement en hydrogène du gaz obtenu par oxydation partielle ou reformage à la vapeur

Ainsi que le résume le tableau I.10, les effluents issus de l'oxydation partielle ou du reformage à la vapeur présentent des teneurs élevées en oxyde de carbone. Lorsqu'il s'agit d'obtenir de l'hydrogène ou de l'ammoniac, il est nécessaire, pour accroître la productivité de l'installation, de pratiquer la **conversion du CO à la vapeur d'eau**, encore appelée **«shift conversion»**, selon la réaction déja citée :

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -41,2 \text{ kJ/mol}$$

Tableau I.10

Composition des effluents de l'oxydation partielle et du traitement à la vapeur d'eau (% vol.)

Procédé	Oxydation partielle				Reformage à la vapeur (2)
Nature de la charge	Gaz naturel	Naphta	Fuel	Charbon (1)	Gaz naturel
Constituants :					
H_2	61	51	47	40	55–57
CO	35	45	47	35	12–15
CO_2	2–3	2–3	4	21	7–12
CH_4	–	–	1	2	ϵ
N_2	0–1	0–1	ϵ	2	22–24
Divers	2–0	2–0	1	–	4– 2

(1) Lit fluidisé. (2) Avec postcombustion à l'air ; gaz destiné à la synthèse de l'ammoniac.

D'un point de vue thermodynamique, la production d'hydrogène est une transformation exothermique (tableau I.3-2) favorisée à basse température et en présence d'un excès de vapeur d'eau ; ainsi, même avec un rapport H_2/CO de 3, il faut travailler au-dessous de 250° C pour que la conversion de l'oxyde de carbone soit pratiquement totale.

Mais, à de tels niveaux thermiques, et surtout aux faibles rapports H_2/CO, les réactions secondaires d'obtention de méthane et de carbone se développent également de façon notable. Pour limiter leurs effets, il convient alors d'employer des catalyseurs à la fois actifs et sélectifs. Ce double impératif soulève certaines difficultés qui sont en pratique tournées en réalisant la **conversion de l'oxyde de carbone en deux étapes** avec refroidissement intermédiaire et éventuellement injection d'une nouvelle quantité d'eau à l'entrée du second étage :

– Une première réaction, à haute température, évite la production de coke.

– Une seconde, à bas niveau thermique, permet de pousser la transformation du CO et de réduire sa teneur dans le gaz sec produit à 0,05–0,1 % volume.

La **conversion haute température** fait appel à des **catalyseurs à base d'oxydes de fer** (80–95 % poids) **et de chrome** (5–10 % poids) qui supportent la présence de petites quantités de produits soufrés sans trop perdre de leur activité ; ils travaillent entre **300 et 450° C**, voire 550° C, avec des V.V.H. de 300 à 3 000 h^{-1} et conduisent à des teneurs résiduelles en CO de 1 à 2 % volume.

Certains systèmes catalytiques reposant sur l'emploi de cobalt et de molybdène offrent une bonne résistance au soufre ; par contre, ils n'assurent pas une transformation avancée de l'oxyde de carbone dont il reste quelques pourcents dans l'effluent obtenu. Leur intérêt réside dans la simplification des schémas de purification des gaz issus du traitement par oxydation partielle de charges soufrées ; ils ne nécessitent pas en effet une élimination préalable de l'hydrogène sulfuré qui peut être retiré par la suite en une seule opération de séparation des gaz acides.

L'exothermicité de la réaction se traduit par une augmentation de la température de l'ordre de 3° C/% de CO converti, pour des rapports H_2O/gaz introduit de 2 à 4, sous des pressions de 2,0 à $2,5.10^6$ Pa abs. Comme un même lit catalytique ne peut guère admettre des accroissements globaux de température supérieurs à 100° C sans risquer une régression de l'équilibre et voir le catalyseur se dégrader rapidement, il faut, lorsque la teneur initiale en CO est élevée, prévoir des réacteurs à plusieurs étages où l'avancement est limité, avec refroidissements intermédiaires par injection d'eau.

La **conversion basse température** s'effectue en présence de **catalyseurs constitués d'oxydes de cuivre** (15–30 % poids) **et de zinc** (30–30 % poids), déposés sur alumine, opérant **vers 200–250° C**, avec des V.V.H. de 2 000 à 5 000 h^{-1}. Ces systèmes catalytiques, dont l'activité est proportionnelle à la teneur en cuivre, sont très sensibles aux impuretés, notamment aux composés soufrés et halogénés ; ils ne peuvent donc être utilisés en relais

des catalyseurs de conversion haute température à base de cobalt et de molybdène ; plus même, ils sont souvent précédés de masses de garde formées d'oxyde de zinc supporté. Par ailleurs, en fin d'utilisation ils se présentent sous une forme réduite, très pyrophorique, qui nécessite des précautions de manipulation particulières. La conversion basse température n'est pas nécessaire lorsque la purification finale se fait au moyen d'un cycle P.S.A. (voir chapitre I, paragraphe I.1.2).

A titre indicatif, le tableau I.11 fournit deux cas de marche pour la mise en œuvre de la conversion du CO à la vapeur d'eau.

Tableau I.11

Conversion catalytique de l'oxyde de carbone à la vapeur d'eau

	Cas 1		Cas 2	
	1er étage	2e étage	1er étage	2e étage
Charge (% vol.) :				
CO	17,0	2,0	11,70	2,00
CO_2	6,3	18,3	10,90	18,15
H_2	72,4	75,9	76,15	78,75
CH_4	4,3	3,8	1,25	1,10
H_2O/gaz sec	0,55	0,35	1,6	–
Température entrée (° C)	290	290	375	300
Température sortie (° C)	390	300	–	310
Pression (10^6 Pa abs.)	0,2	0,2	1,1	1,1
Produits (% vol.) :				
CO	2,0	0,8	2,00	0,3
CO_2	18,3	18,4	18,15	19,5
H_2	75,9	76,9	78,75	79,1
CH_4	3,8	3,9	1,10	1,1
H_2O/gaz sec	0,35	0,33	–	–

I.2.6. La purification de l'hydrogène

Dans un schéma classique, en sortie de la conversion basse température, il est nécessaire, pour obtenir de l'hydrogène répondant aux spécifications commerciales usuelles (97 % volume en moyenne), de procéder à des traitements de purification complémentaires, comprenant l'élimination successive des constituants suivants :

– L'eau, par condensation, passage sur tamis moléculaire, ou encore trempe.

– Les **gaz acides**, notamment le gaz carbonique dont la teneur dans l'effluent atteint 15 à 20 % volume, et éventuellement l'hydrogène sulfuré issu de l'oxydation partielle de charges liquides non désulfurées ou de la gazéification du charbon et présent aux environs de 1 à 2 % volume dans les schémas avec conversion classique seulement.

– **L'oxyde de carbone**, qui intervient en général en faibles quantités : moins de 1 %.

– Le **méthane** et l'**azote** : de l'état de traces à quelques pourcents.

I.2.6.1. L'élimination des gaz acides

Selon la matière première considérée et le mode d'oxydation ménagée adopté, selon également la nature du catalyseur employé dans la conversion à la vapeur du CO, l'élimination des gaz acides se présente sous trois aspects différents :

– La **séparation du gaz carbonique seul** : cas des effluents de reformage à la vapeur.

– La **séparation en deux temps,** c'est-à-dire avant et après la conversion du CO à la vapeur, tout d'abord **de l'hydrogène sulfuré** et de tout ou partie du CO_2, puis **du seul gaz carbonique** : cas de l'oxydation partielle ou de la gazéification et des catalyseurs de conversion à la vapeur à base d'oxydes de fer et de chrome.

– La **séparation conjointe de l'hydrogène sulfuré et du CO_2** après conversion à la vapeur sur catalyseurs constitués de cobalt et de molybdène : cas de l'oxydation partielle ou de la gazéification.

La présence conjointe de H_2S et de CO_2 dans un même effluent conduit le plus souvent à une opération d'élimination commune. Cette manière de faire résulte de ce que, parmi les solutions les plus économiques pour effectuer de tels traitements, l'absorption liquide des constituants acides est la plus répandue et que, sur le plan technique, la nature du produit à extraire, hormis son caractère acide, a peu d'influence sur le comportement du solvant employé ; bien que, d'une manière générale, l'hydrogène sulfuré soit plus rapidement absorbé que le CO_2, la séparation des divers gaz acides est donc plus ou moins simultanée. Un tel schéma doit par ailleurs être complété, pour des raisons de protection de l'environnement, par la transformation directe de l'hydrogène sulfuré en soufre.

a) Les diverses voies industrielles usuelles de séparation et de traitement des gaz acides

Les principales techniques développées ou industrialisées en la matière concernent surtout l'absorption à l'aide de solvants :

1. L'absorption chimique réversible

Les gaz acides extraits sont libérés par élévation de la température et baisse de la pression. Parmi les solutions basiques employées pour ce faire, on distingue :

– Les **alkanolamines** : monoéthanolamine avec ou sans inhibiteur de corrosion (MEA, procédé Ucar de Union Carbide), diéthanolamine (DEA et procédé S.N.E.A.-DEA), triéthanolamine (TEA), méthyldiéthanolamine (MDEA, procédés Dow, Shell, B.A.S.F.), diisopropylamine (DIPA, procédé Shell), diglycolamine (DGA, procédé Econamine de Fluor).

– Les **sels alcalins** : carbonates de potassium ou de sodium avec ou sans amines (procédés Hot-Pot, Benfield modifié et Hipure, Catacarb (Eikmeyer), Giammarcovetrocoke (CO_2), Alkacid-M et Alkacid-Dik (B.A.S.F.), Carsol (Carbochimie), Seaboard, Vacuum Carbonate, etc., phosphate tripotassique.

– L'**ammoniac** : solutions aqueuses, procédés Collin, Diamox, etc.

2. L'absorption physique au moyen de solvants, dont l'efficacité est fonction du niveau de pression partielle des gaz acides

Ces constituants de la charge sont d'autant mieux absorbés que leur pression partielle est élevée ; ils sont ensuite libérés et le solvant régénéré par détente. Parmi les systèmes utilisés, on trouve les principaux solvants suivants : éther diméthylique du polyéthylène glycol (procédé Selexol de Norton), méthanol (procédé Rectisol de Lurgi), N-méthylpyrolidone (procédé Purisol), carbonate de propylène (procédé Fluor-Solvent de Fluor), polyéthylène glycol-éther méthylisopropylique (procédé Estasolvan) et la technologie Catasol (Eikmeyer).

3. L'absorption mixte

Le recours à des mélanges de solvants permet de combiner les effets chimique et physique de l'absorption ; il s'agit notamment des systèmes suivants : méthanol et éthanolamines (procédés Amisol de Lurgi), sulfolane et diisopropylamine (procédé Sulfinol de Shell).

Les **autres voies** susceptibles d'être employées dans la séparation des gaz acides sont celles déjà examinées lors de la purification des effluents hydrogénés, mais appliquées à l'élimination de constituants dont la teneur est souvent élevée.

– L'**adsorption sur lits de solides** : parmi ces techniques, il faut mentionner les boîtes à éponge de fer (copeaux de bois imprégnés d'oxyde ferrique), à oxyde de zinc, à charbon actif et surtout les tamis moléculaires tout d'abord développés par Haines, puis à présent par Union Carbide (procédés Hysiv-PSA, voir chapitre I, paragraphe I.1.2) qui propose un schéma dans lequel il substitue sa technologie à la fois à la conversion basse température et à l'absorption chimique.

– La **perméation** (voir chapitre I, paragraphe I.1.3).

– La **séparation cryogénique** (voir chapitre I, paragraphe I.1.4.).

La transformation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire a pour but essentiel de limiter la pollution atmosphérique. De nombreux procédés sont envisageables. Les principaux appartiennent à l'une des deux catégories suivantes :

– Les techniques de **conversion de l'H_2S, en phase liquide,** en présence de systèmes oxydoréducteurs : il s'agit tout d'abord du procédé Stretford, qui met en œuvre un solvant alcalin contenant du carbonate de sodium, de l'acide disulfonique de l'anthraquinone comme oxydoréducteur et du métavanadate de sodium comme activateur ; le procédé Takahax, industrialisé au Japon, opère à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate de sodium comportant du sulfonate de sodium de la naphtoquinone ; le procédé Thylox, autrefois très utilisé aux Etats-Unis, mais abandonné actuellement à cause de la toxicité des agents oxydoréducteurs concernés, fonctionne en présence de carbonate de sodium et de thioarséniate de sodium comme composé actif ; le procédé Giammarco-Vetrocoke-soufre, enfin, assez comparable à la technique précédente, fait appel à des solutions d'arsénites et d'arséniates.

– Les **procédés Claus par voie humide.** Il s'agit essentiellement de deux technologies n'ayant pas encore connu de réalisations industrielles : le procédé Townsend, employant comme milieu réactionnel du triéthylène glycol, et le procédé Fugapol, développé par l'I.F.P. et assurant la réaction de Claus de l'anhydride sulfureux, obtenu par combustion d'une partie du soufre produit, sur l'hydrogène sulfuré, en phase liquide vers 130° C, en présence de polyéthylène glycol comme solvant et d'un catalyseur.

Diverses autres techniques ont également été développées, en particulier les procédés Ferrox, Manchester, Perox, Lacy-Keller, Lo-Cat, Freeport sulphur, etc.

b) Aspects technologiques de la séparation des gaz acides par absorption

En **absorption chimique,** les procédés les plus répandus sont surtout :

– Ceux utilisant les **alkanolamines.**

Les techniques de ce type assurent une absorption rapide et quasi complète non seulement de l'hydrogène sulfuré, mais également du CO_2, seul ou en mélange avec H_2S. Elles sont peu sensibles aux variations de pression partielle des constituants acides et sont, de ce fait, mieux adaptées aux installations opérant à basse pression et nécessitant la séparation du gaz carbonique jusqu'à des teneurs très faibles.

La présence d'oxydes de soufre ainsi que celle de CS_2, COS, HCN, d'acides organiques, de bases azotées, etc., est préjudiciable à une utilisation économique de l'absorption par les alkanolamines.

En effet, de même qu'avec le gaz carbonique ou l'hydrogène sulfuré, le solvant réagit aussi avec les impuretés. Mais, alors que la décomposition des complexes obtenus avec H_2S ou CO_2 s'effectue par simple chauffage suivi d'un entraînement à la vapeur de ces constituants, un traitement chimique complémentaire est nécessaire dans le second cas. Cette opération de régénération (reclaiming) s'effectue par exemple à l'aide de carbonate de sodium (Na_2CO_3). D'autres problèmes affectent également ce type de traitement.

Ce sont principalement : la corrosion, le moussage, les pertes de solvant et, au plan conceptionnel, les taux de circulation élevés, les besoins importants en vapeur, les échanges thermiques, etc.

La figure I.9 fournit un schéma de principe d'une décarbonatation au moyen de la MEA.

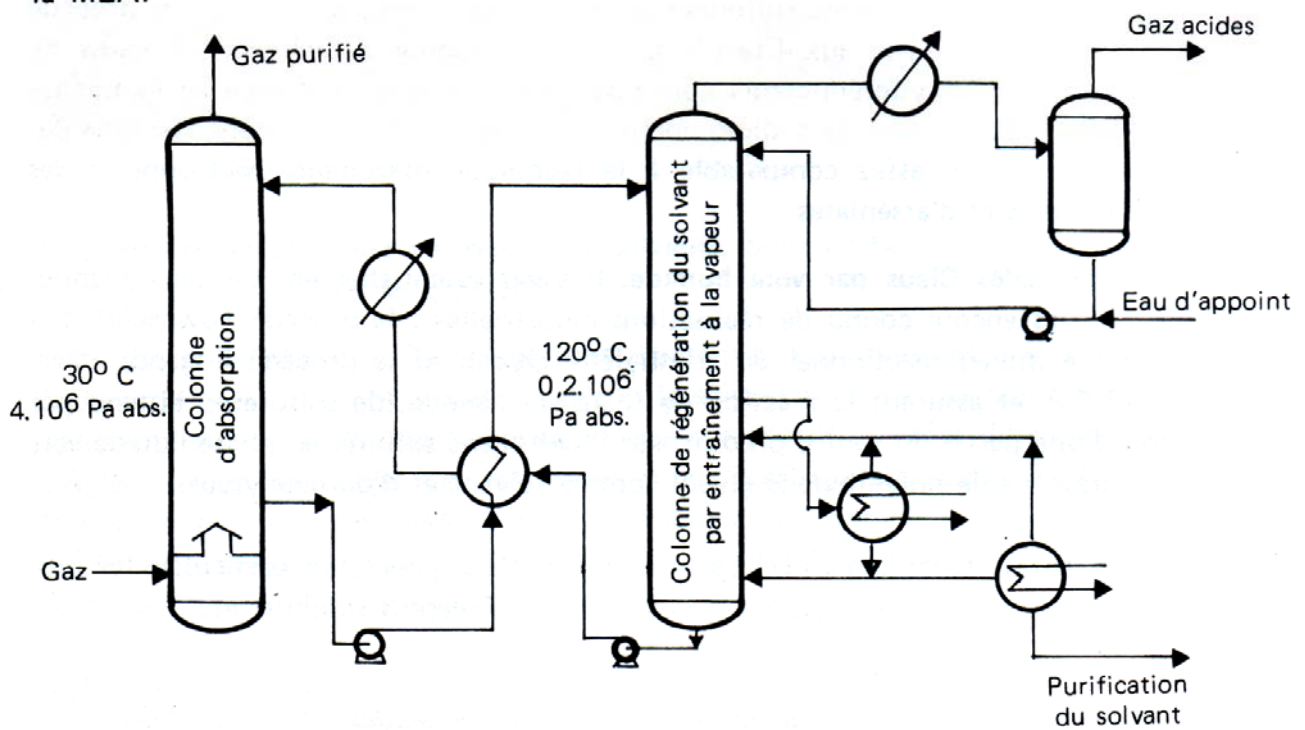


Fig. I.9. Schéma de principe d'une unité d'absorption (Ethanolamine).

– Ceux employant les **sels alcalins.**

Ils opèrent en général à l'aide d'une solution aqueuse d'un sel de potassium ou de sodium tamponnée à $P_H = 9 - 11$.

Selon les conditions opératoires, on distingue deux catégories de procédés :

. Certains ne fonctionnent qu'à température ambiante : 20 à 40° C et permettent de séparer l'hydrogène sulfuré du CO_2 qui n'est que partiellement absorbé.

. D'autres supportent des températures voisines de celles nécessaires à la régénération thermique des solvants (105 à 115° C, $2{,}0.10^6$ Pa abs.). Ce sont des techniques aptes à traiter des effluents sous pression.

Les procédés employant des sels alcalins et plus particulièrement les solutions de carbonate de potassium sont très fortement influencés dans leur fonctionnement et leurs performances par le niveau de pression partielle des gaz acides. Ainsi, ils ne conviennent pas aux faibles ou aux fortes pressions à l'absorption d'un constituant présent dans la charge à basse teneur. Il est préférable de réunir à la fois un niveau de pression élevé et une concentration en CO_2 suffisante.

Les techniques reposant sur l'usage de sels alcalins, et de solution de carbonate en particulier, présentent les avantages suivants :

. Dégradation limitée du solvant.
. Faibles pertes.
. Besoins en vapeur modérés.

En effet, la présence d'impuretés telles que COS et CS_2 n'affecte pas le milieu absorbant. Par contre, des phénomènes de corrosion (électrolytique particulièrement, ou par certains sous-produits), d'érosion due aux particules solides et de moussage peuvent se développer.

L'**absorption physique** de son côté, de par son principe, ne peut s'appliquer aux charges disponibles sous trop faibles pressions puisque la quantité de gaz absorbée est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz. Pour la même raison, il est également nécessaire que la concentration du constituant à séparer soit elle-même élevée pour que l'opération se révèle intéressante.

Ces conditions d'utilisation constituent un avantage décisif dans la mesure où il se traduit par une réduction du taux de solvant, donc de sa recirculation et, par suite, du montant des investissements et des frais de fonctionnement.

D'une manière générale, on constate aussi l'absence de corrosion et des phénomènes de moussage. Par ailleurs, les pertes en solvants sont en général faibles compte tenu de leurs points d'ébullition le plus souvent élevés et de leur résistance aux impuretés telles que COS, CS_2 et mercaptans ; on évite cependant la présence de constituants lourds comme les hydrocarbures qui risquent de s'accumuler dans les recyclages. Enfin, la régénération par simple détente permet de minimiser les dépenses énergétiques. Lorsque les spécifications à respecter sont très sévères, cette opération doit se faire par entraînement (rebouillage, vapeur ou gaz inerte).

La figure I.10 reproduit le schéma de fonctionnement d'une installation du type Selexol.

c) Choix du mode de séparation des gaz acides

Lorsqu'il s'agit de purifier un effluent des gaz acides qu'il contient, il apparaît que les différentes situations possibles se résument en définitive à quatre cas d'étude seulement, selon le but recherché :

. Séparation du gaz carbonique.
. Séparation de l'hydrogène sulfuré.
. Séparation simultanée du gaz carbonique et de l'hydrogène sulfuré.
. Séparation sélective de l'hydrogène sulfuré.

Dans les schémas de purification de l'hydrogène, ce sont surtout la première et la troisième éventualités qui apparaissent le plus souvent.

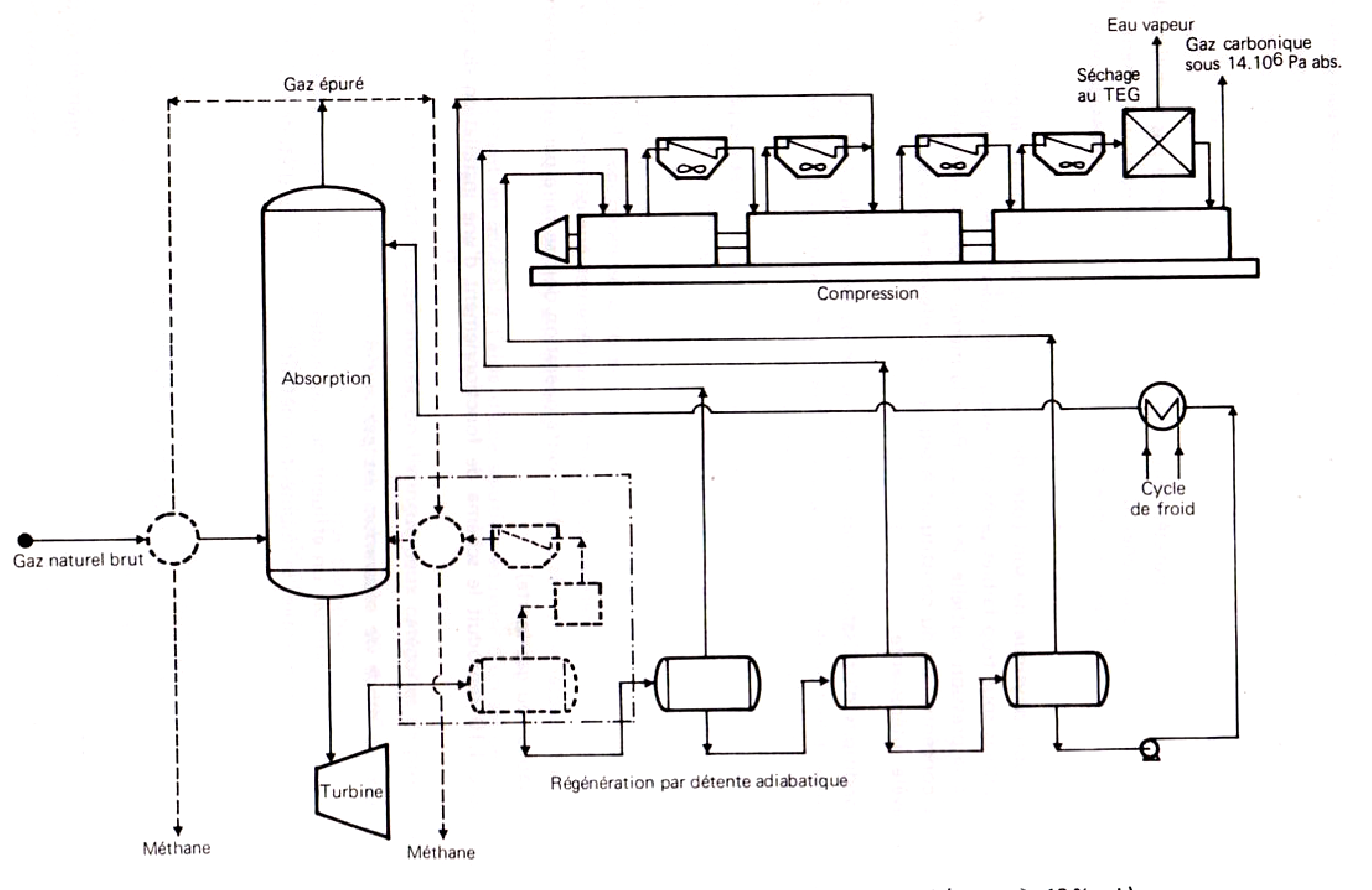


Fig. I.10. Schéma de principe de l'absorption, à partir de gaz naturel (teneur > 10 % vol.), du CO_2 par voie physique (procédé Selexol) et de sa compression.

Dans ces deux situations, la démarche à suivre pour choisir les procédés de séparation les mieux adaptés consiste tout d'abord à se reporter aux graphiques des figures I.11 a et I.11 b, qui assurent une première sélection en fonction de la pression partielle des gaz acides dans la charge et de la teneur résiduelle désirée de ces gaz acides dans l'effluent. Un choix plus fin peut être entrepris ensuite sur la base des critères suivants : composition de la charge, taux de circulation du solvant, consommation de vapeur lors de la régénération.

I.2.6.2. La purification finale

Les traitements précédents n'éliminent pas totalement les traces de CO qui subsistent ; elles peuvent être retirées au moyen de l'une ou l'autre des opérations suivantes :

– L'**absorption dans une liqueur cuivreuse** (acétate cuivreux ammoniacal ou formiate cuivreux ammoniacal) **ou dans le méthanol froid.** Le procédé Cosorb de Tenneco utilise du tétrachlorure de cuivre-aluminium (voir chapitre I, paragraphe II).

– La **méthanation,** qui réalise la transformation suivante :

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$$

Elle est pratiquement totale **au-delà de 300° C** et permet, même à pression atmosphérique, d'abaisser la teneur résiduelle en CO à moins de 20 ppm et à quelques ppm sous pression. Elle se déroule en présence de **catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine et dopé par de l'oxyde de chrome.** L'exothermicité de la réaction (Δt de 70 à 80° C/% de CO transformé) conduit à opérer avec deux lits de catalyseur et refroidissement intermédiaire des effluents.

– L'**oxydation catalytique du CO en CO_2** ; cette méthode, qui manque de sélectivité, est peu utilisée.

I.2.7. Données économiques

Dans les tableaux I.12 a et I.12 b, on trouve diverses informations économiques relatives à la production d'hydrogène à partir de différentes matières premières, ainsi qu'à celle de gaz de synthèse dans un rapport H_2/CO molaire variant de 1/1 à 3/1. En effet, les techniques employées pour fabriquer de l'hydrogène pur peuvent être mises à profit pour adapter la composition de mélanges gazeux H_2–CO, en vue de les utiliser dans des transformations spécifiques comme celles conduisant à certains alcools (voir chapitre IX, paragraphes III et IV) par hydroformylation d'oléfines. Le tableau I.12 C, enfin, apporte quelques éléments sur les procédés d'élimination des gaz acides obtenus au départ de gaz naturel et de charbon.

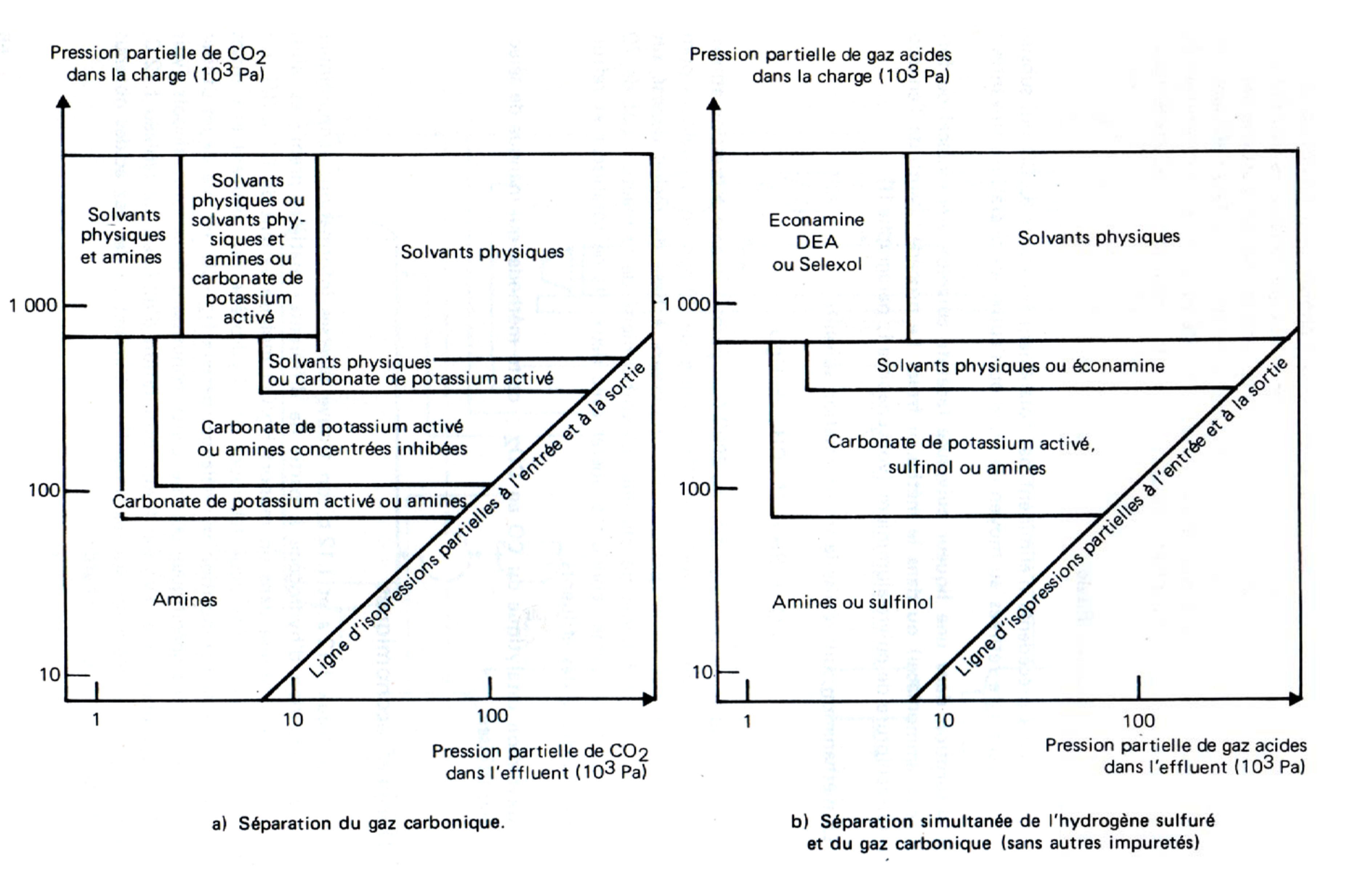


Fig. I.11. Choix des techniques de séparation des gaz acides.

Tableau I.12 a

Production d'hydrogène à 97–98 % vol. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Matière première	Gaz naturel		Naphta	Résidu sous vide		Charbon
Procédé	Reformage à la vapeur		Reformage à la vapeur	Oxydation partielle		Gazéification (1)
Capacité (10^3 Nm^3/j)	1 000	2 000	1 000	1 000	2 000	2 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	140	220	160	330	570	1 100
Consommations pour 1 000 Nm^3 d'hydrogène pur :						
Matières premières :						
Gaz naturel (10^6 kJ)	17 (2)		–	–		–
Naphta (t)	–		0,22	–		–
Résidu sous vide (t)	–		–	0,40		–
Charbon (t)	–		–	–		0,73
Sous-produit :						
Soufre (kg)	–		–	24		22
Utilités :						
Combustible (10^6 kJ)	–		6,0	–		–
Vapeur HP (t)	(–) 0,9		(–) 0,1	1,1		0,3
MP (t)	0,9		–	–		–
BP (t)	1,2		–	–		(–) 0,3
Electricité (kWh)	30		45	50		1
Eau de refroidissement (m^3)	30		25	25		–
Eau de procédé (m^3)	1		1	1,5		2
Catalyseurs et produits chimiques (FF)	5		5	2		5
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	4		4	8		20

(1) Type Koppers-Totzek

(2) Dont ≃ 11.10^6 kJ comme charge.

Tableau I.12 b

Production de gaz de synthèse H_2/CO sans apport extérieur de CO_2. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production 2.10^6 Nm^3/j

Matière première	Gaz naturel			Naphta		Résidu sous vide			Charbon		
Procédé	Reformage à la vapeur			Reformage à la vapeur		Oxydation partielle			Gazéification (1)		
Rapport H_2/CO mol.	1/1	2/1	3/1	1/1	2/1	1/1	2/1	3/1	1/1	2/1	3/1
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	670	440	250	600	390	430	470	490	700	750	780
Consommations pour 1 000 Nm^3 de mélange H_2/CO :											
Matières premières :											
Gaz naturel (10^6 kJ)	20,5	13,5	10,5	–	–	–	–	–	–	–	–
Naphta (t)	–	–	–	0,32	0,22	–	–	–	–	–	–
Résidu sous vide (t)	–	–	–	–	–	0,36	0,36	0,36	–	–	–
Charbon (t)	–	–	–	–	–	–	–	–	0,83	0,87	0,92
Sous-produit :											
Soufre (kg)	–	–	–	–	–	13	13	13	30	30	30
Utilités :											
Combustible (10^6 kJ) (2)	4,0	7,0	8,5	5,0	8,0	–	–	–	–	–	–
Vapeur (t)	(–) 0,4	(–) 0,3	(–) 0,6	–	–	–	0,6	0,8	–	–	–
Electricité (kWh)	70	45	35	65	45	30	35	40	25	25	25
Eau de refroidissement (m^3)	130	85	65	135	90	70	80	85	–	–	–
Eau de procédé (m^3)	–	–	–	–	–	2,5	3,0	3,5	0,5	1,0	1,5
Eau de chaudière (m^3)	1,5	1	0,5	1	1	0,5	0,5	0,5	–	–	–
Catalyseurs et produits chimiques (FF)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	8	6	5	8	3	9	9	9	20	20	20

(1) Type Koppers-Totzek.

(2) Gaz naturel.

Tableau I.12 c

Production de gaz de synthèse. Elimination des gaz acides.
Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Procédé	Absorption chimique		Absorption physique	Traitement antipollution
Solvant	Alkanolamines	Sels alcalins	Méthanol	–
Technologie type	S.N.E.A.-DEA	Benfield K_2CO_3	Lurgi-Rectisol	Claus et queue de Claus
Origine du gaz	Gaz naturel	Charbon	Charbon	Charbon
Bilan matières :				
Charge (10^6 Nm^3/j)	5,0	5,0	5,0	0,15
Teneur en CO_2 (% vol.)	20	30	30	62
Teneur en H_2S (% vol.)	–	0,5	1	35
Pression (10^6 Pa abs.)	2,5	2,8	5,5	–
Gaz acide (10^6 Nm^3/j)	1,1	1,6	0,15	–
Gaz de synthèse (10^6 Nm^3/j)	4,0	3,5	3,45	–
Teneur en CO_2 (% vol.)	0,05	0,015	3	–
Teneur en H_2S	–	–	ϵ	–
Divers (10^6 Nm^3/j)	–	–	1,55	Soufre
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	120	105	280	50
Consommations pour 1 000 Nm^3 de charge :				
Utilités :				
Vapeur HP (t)	0,8	0,5	0,2	–
BP (t)	–	–	–	(–) 1,2
Electricité (kWh)	18	20	7	100
Combustible (10^6 kJ)	–	–	–	0,7
Eau de refroidissement (m^3)	–	5	5	–
Solvant (FF)	1	0,5	ϵ	ϵ
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	3	3	3	2

I.3. LES TECHNIQUES DE DECOMPOSITION DE L'EAU

Pour produire de l'hydrogène en quantités notables par décomposition de l'eau, deux filières principales sont à considérer :

- L'**électrolyse** qui réclame la production d'électricité.
- La **thermochimie** qui utilise une combinaison de réactions formant un cycle dont le bilan donne l'hydrogène séparé de l'oxygène.

I.3.1. L'électrolyse

Ce procédé est connu depuis longtemps, mais il a été surtout employé pour produire de l'hydrogène de haute pureté destiné à l'industrie alimentaire. Aujourd'hui, la production d'électricité d'origine nucléaire ou hydraulique et l'existence de capacités excédentaires disponibles en heures creuses lui confèrent cependant un nouvel intérêt pour l'obtention massive d'hydrogène (usine d'Assouan en Egypte). Parmi les solutions susceptibles d'être envisagées, on peut retenir les suivantes :

– L'électrolyse en **solution de potasse** : technologie actuelle susceptible d'être améliorée ($t = 120$ à 180° C, $P = 3.10^{6}$ Pa abs., diaphragme performant, etc.).

– L'électrolyse utilisant comme électrolyte un **polymère solide** dans une cellule du type filtre presse.

– L'électrolyse en **phase vapeur** à très haute température (900° C) employant un électrolyte de zircone dopée.

I.3.2. La thermochimie

Elle permet en théorie d'apporter à un niveau thermique industriellement acceptable l'énergie nécessaire à la dissociation de l'eau en mettant en œuvre une suite de réactions chimiques. Certaines d'entre elles, fortement endothermiques, sont réalisées par échange de chaleur au moyen d'un fluide caloporteur : l'hélium, utilisé au refroidissement des réacteurs haute température. Au total, elles constituent un cycle thermochimique ; parmi les plus connus, on trouve ceux de Westinghouse, General Atomic, Hitachi, Siemens, etc. ou encore le cycle hybride Mark 13, étudié par la C.E.E., à la fois chimique et électrochimique qui s'appuie sur les séquences suivantes :

$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow 2HBr + H_2SO_4$$

$$2HBr \xrightarrow{\text{électrochimie}} H_2 + Br_2$$

$$H_2SO_4 \xrightarrow{800^{o}\,C} H_2O + SO_2 + 1/2\,O_2$$

De tels systèmes ont l'inconvénient de faire apparaître des pertes de matières et d'énergie importantes, liées aux irréversibilités rencontrées notamment dans les échanges thermiques, les réactions chimiques et les séparations.

I.4. LES USAGES ET LA PRODUCTION D'HYDROGENE

Le tableau I.13 présente les principaux usages de l'hydrogène dans la Communauté Economique Européenne et aux Etats-Unis en 1981. Il fournit également selon l'origine les utilisations dans les divers secteurs industriels aux Etats-Unis en 1980.

Tableau I.13

Production et consommation d'hydrogène en 1981

	C.E.E.	Etats-Unis
Usages (% produits)		
Ammoniac	59	53
Raffinage (hydrocraquage, désulfuration)	23	30
Méthanol	9	7
Hydrogénation des produits chimiques	7	6
Divers	2	4
Total	100	100

Usages et sources d'hydrogène aux Etats-Unis en 1980.
Répartition dans l'industrie (%)

	10^6 Nm^3/j	Raffinage et pétrochimie	Chimie	Chlore et soude	Gaz industriels	Hydrogénation des huiles	Total
Reformage à la vapeur :							
Gaz naturel	45,4	88,6	5,3	–	6,0	0,1	100
Autres	5,3	96,0	3,9	–	–	0,1	100
Vapocraquage	6,2	81,0	6,6	–	12,4	–	100
Reformage catalytique	1,7	79,0	–	–	21,0	–	100
Electrolyse	12,4	–	–	96,0	4,0	–	100
Divers (Styrène, butadiène, etc.)	2,7	78,0	19,2	–	2,8	–	100
Total	73,7						

II. L'OXYDE DE CARBONE

L'essentiel de l'oxyde de carbone ($E_{1,013}$ = – 191,47° C, d à la température d'ébullition = 0,787) consommé dans le monde l'est sous forme de mélanges gazeux contenant notamment de l'hydrogène. Des quantités plus modestes, moins de 3 % volume, le sont en tant que produit purifié.

II.1. LES SOURCES ET LES VOIES D'OBTENTION DE L'OXYDE DE CARBONE

Comme l'hydrogène, il provient en majeure partie du reformage à la vapeur et de l'oxydation partielle de matières premières hydrocarbonées ou carbonées. Mais il est également présent dans de nombreux rejets industriels dont il peut aussi être isolé (gaz de hauts fourneaux, d'affinage de la fonte à l'oxygène, de fours à coke, sous-produit des industries des alliages ferreux, du phosphore, des pigments minéraux, du noir de carbone, de la production d'aluminium par électrolyse, d'acétylène, etc.).

Ses applications, le plus souvent captives, sous forme de gaz de synthèse sont examinées à l'occasion de l'obtention des grands intermédiaires pétrochimiques auxquels il conduit :
- Méthanol (voir chapitre I, paragraphe III).
- Alcools oxo (voir chapitre IX, paragraphes III.1.2 et IV.2).

D'autres utilisations, par contre, parmi lesquelles on trouve la production de phosgène, d'acrylates, d'acide acétique, de certains alcools oxo, etc. nécessitent de l'employer sous une forme purifiée.

Parmi les techniques de séparation mises en œuvre industriellement dans ce cas, on rencontre l'**absorption** et la **cryogénie. L'adsorption,** suivant le procédé P.S.A. décrit précédemment (voir chapitre I, paragraphe I.1.2), peut également s'appliquer, mais elle n'est économiquement attrayante que pour des teneurs de la charge en CO inférieures à 40 % ou mieux à 20 %. On obtient alors un effluent dont la concentration en oxyde de carbone ne dépasse pas 60, voire 80 %, bien que le rendement de l'opération soit très élevé (plus de 99 %). Pour atteindre une pureté supérieure, il faut adjoindre un traitement cryogénique.

II.2. LA PRODUCTION D'OXYDE DE CARBONE PAR ABSORPTION (Procédé Tenneco)

A l'origine, la séparation de l'oxyde de carbone était réalisée au moyen de **solutions aqueuses de chlorure cuivreux ammoniacal** par formation d'un complexe selon la réaction réversible suivante :

$$Cl^{-} + Cu(NH_3)_x^{+} + CO \rightleftarrows Cu(NH_3)_x . CO^{+} + Cl^{-}$$

Par la suite, pour limiter les phénomènes de corrosion et de dépôts de cuivre métallique sur les parois des équipements, on a préféré substituer aux ions chlore ceux provenant d'acides plus faibles (formique, acétique, etc.), (procédé ICI notamment).

Tenneco Chemicals, enfin, a proposé dans son procédé Cosorb d'employer une **solution à 20–25 % mole dans le toluène de tétrachlorure de cuivre-aluminium ($CuAlCl_4$).** Cette technologie (Fig. I.12), qui minimise la corrosion et permet d'opérer à plus basse pression, est spécifique de la séparation sélective de l'oxyde de carbone par formation exothermique d'un complexe avec le solvant. Mais elle nécessite un séchage préalable très poussé de la charge gazeuse sur tamis moléculaires, suivant le principe de la «Temperature Swing Adsorption» (T.S.A.), (voir chapitre I, paragraphe I.1.2), afin d'abaisser la teneur en eau jusqu'à 1, voire 0,1 ppm volume ; elle évite ainsi la formation violente d'acide chlorhydrique gazeux et une consommation trop élevée de $CuAlCl_4$ par la mise en œuvre de réactions irréversibles. Cette opération peut s'accompagner d'une décarbonatation assurant une teneur résiduelle en CO_2 inférieure à 50 ppm volume.

L'extraction du CO s'effectue par **absorption** à contre-courant dans une colonne opérant sous environ **2.10^6 Pa abs.**, avec une température d'entrée de la charge de l'ordre de **40° C** et une sortie des effluents vers **65° C.** Il se produit également la dissolution physique de faibles quantités d'autres constituants, notamment d'hydrogène, qui sont relargués par refroidissement et détente sous $0,5.10^6$ Pa abs. de l'extrait. Le complexe obtenu est alors préchauffé vers 100–105° C et envoyé à une colonne de régénération ; opérant sous $0,15.10^6$ Pa abs., elle assure la libération en tête du CO par effet à la fois d'élévation de la température et d'entraînement à la vapeur par rebouillage du toluène. Le solvant régénéré sortant en fond est recyclé à l'étape d'absorption.

Le gaz riche en hydrogène récupéré en tête de la première colonne, aussi bien que l'oxyde de carbone issu de la seconde, entraînent des quantités notables de toluène. La majeure partie est récupérée par refroidissement, compression et condensation et les traces par adsorption sur solides. On obtient ainsi de l'oxyde de carbone dont la pureté dépasse 99,5 %, contenant moins de 0,1 ppm de toluène, et pouvant éventuellement être débarrassé par passage sur résines échangeuses d'ions de l'acide chlorhydrique résiduel ; celui-ci est en effet un poison de catalyseurs dans certaines applications, notamment la production d'acide acétique selon le procédé Monsanto. Dans l'unité elle-même, on est amené à prévoir de tels traitements sur certains recyclages afin de limiter la corrosion acide. Le rendement de l'opération est de l'ordre de 97 à 98 % volume.

II.3. LA PRODUCTION D'OXYDE DE CARBONE PAR CRYOGENIE

Les principaux détenteurs de procédés dans le domaine sont : Air Liquide, Air Product, Uhde, Petrocarbon Development, Union Carbide, etc.

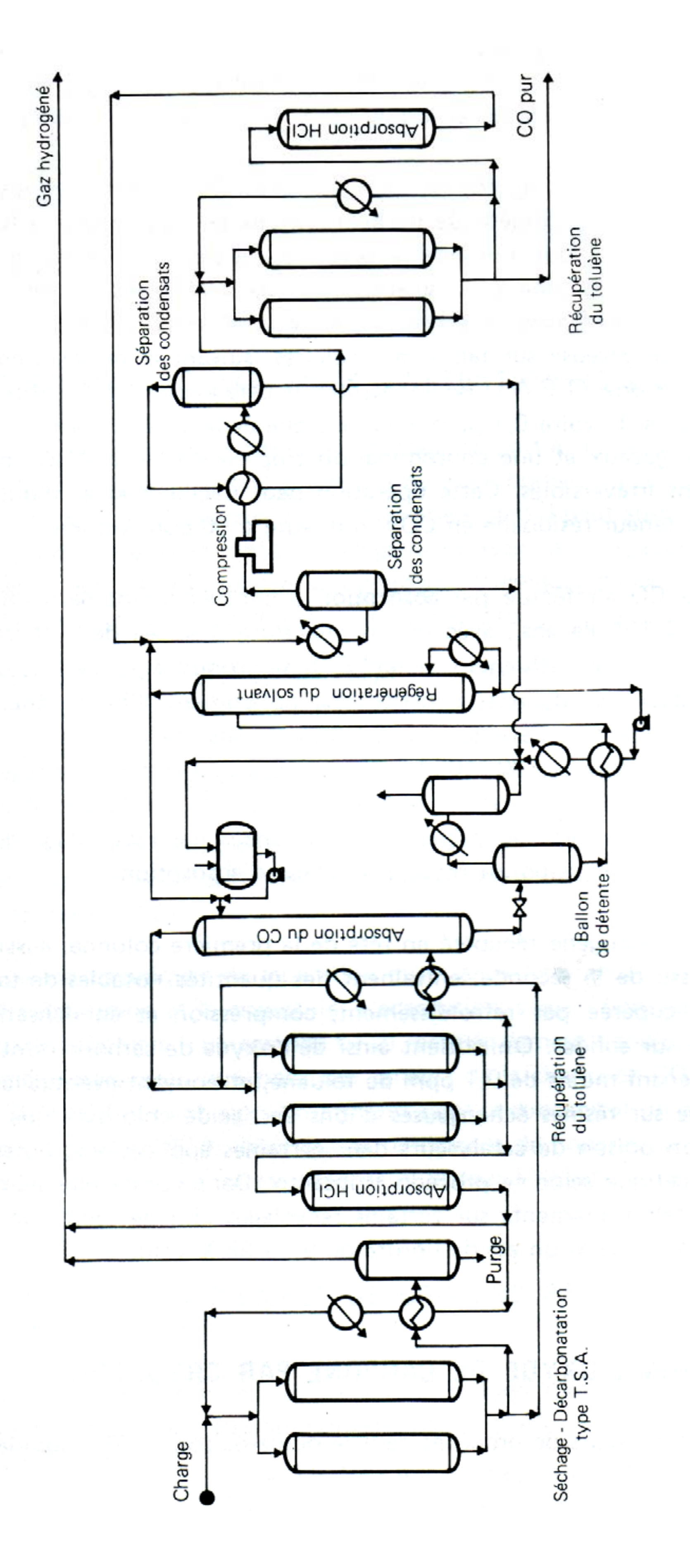


Fig. I.12. Production d'oxyde de carbone. Procédé Cosorb de Tenneco.

Cette opération peut être réalisée industriellement selon deux voies principales :

– La condensation partielle des constituants de la charge.
– Le lavage par des gaz liquéfiés, méthane notamment.

II.3.1. La condensation partielle (Fig. I.13 a)

Dans son principe, ce traitement, qui s'applique à des effluents disponibles sous pression préalablement séchés, comporte les phases opératoires suivantes :

– Refroidissement de la charge par échange thermique avec les produits.
– Condensation partielle de certains constituants.
– Séparation gaz-liquide.

Ces trois étapes s'accompagnent d'une certaine perte de charge. On les complète, pour limiter les dépenses énergétiques et améliorer la pureté des effluents, par les opérations suivantes :

– Détente des gaz dans une turbine avec production de froid.

– Vaporisation partielle par détente des produits liquéfiés.

– Séparation des constituants de la phase liquide résiduelle par distillation en une ou deux étapes, selon la composition de la charge et la pureté recherchée, avec obtention en distillats de l'azote et de l'oxyde de carbone, en soutirage du méthane.

En pratique, lorsqu'il s'agit de récupérer le CO contenu dans une charge issue par exemple d'un reformage à la vapeur de gaz naturel, donc pratiquement dépourvu d'azote et disponible sous $2{,}0.10^6$ Pa abs., le schéma de base de l'installation se présente de la façon suivante :

Il comprend tout d'abord un séchage cyclique sur tamis moléculaires de façon à abaisser la teneur en eau jusqu'à moins de 1 ppm. On procède ensuite à un refroidissement aux environs de **– 185° C** par échanges thermiques avec les effluents froids purifiés dans une suite de deux échangeurs à plaques et passage dans le rebouilleur de la colonne de distillation du CO disposé intermédiairement. Une séparation gaz-liquide assure la production sous forme gazeuse d'hydrogène à 96 % volume, dont on récupère les frigories lors des échanges avec la charge et par détente intermédiaire dans une turbine sous $1{,}0.10^6$ Pa abs. ; cette opération rabaisse la température de l'hydrogène de – 110 à – 190° C environ. La phase liquide est aussi détendue sous $0{,}25.10^6$ Pa abs. ; il y a vaporisation partielle. La fraction gazeuse est échangée avec la charge, puis recomprimée et recyclée. La partie liquide sert de reflux à la colonne de distillation du CO qui opère entre – 150 et – 185° C. Elle fournit en tête de l'oxyde de carbone à 99 % volume de pureté et en fond du méthane. Les frigories transportées par ces deux effluents sont récupérées dans les échangeurs à plaques.

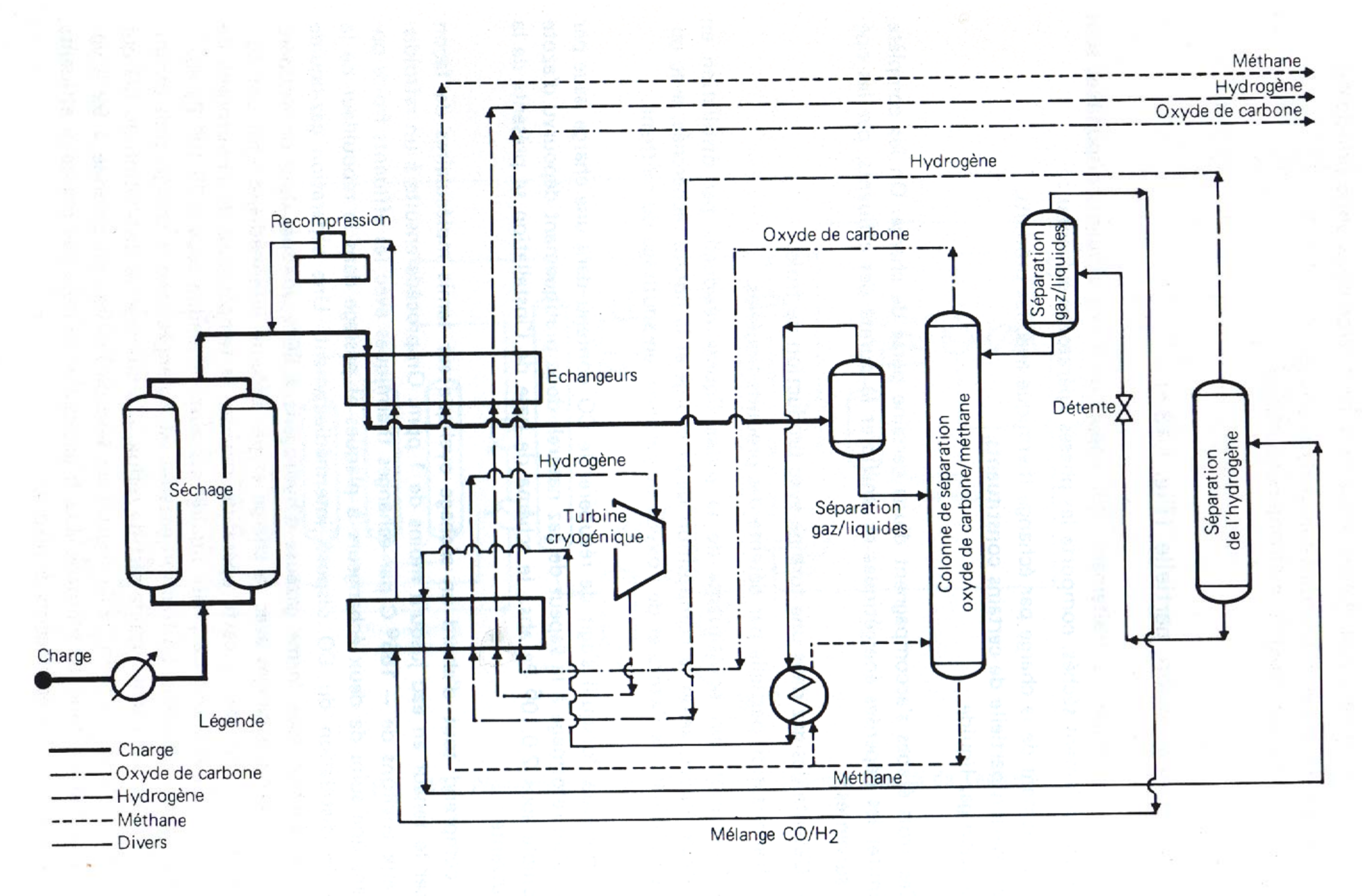


Fig. 13 a. Production d'oxyde carboné par cryogénie. Condensation partielle.

II.3.2. Le lavage au méthane liquide (Fig. I.13 b)

On retrouve dans ce type d'unité les étapes principales rencontrées en condensation partielle. Le mélange gazeux disponible, préalablement séché sur tamis moléculaires, est refroidi vers **– 120° C** par échange thermique dans une série d'échangeurs à plaques opérant à contre-courant sur les produits purifiés froids, avant d'être introduit en fond d'une colonne à plateaux dans laquelle descend du méthane liquide. L'opération s'effectue sous une pression voisine de **$1{,}6.10^6$ Pa abs.** ; elle fournit un hydrogène dont le niveau de pureté est supérieur à 98,5 % volume, et qui contient moins de 10 ppm de CO. L'extrait, après détente et vaporisation partielle, alimente une colonne à distiller fonctionnant sous $0{,}2.10^6$ Pa abs. qui sépare en tête l'oxyde de carbone avec un rendement d'au moins 80 % à une pureté de plus de 99 % volume et, en fond, le méthane liquide. Celui-ci assure le reflux de la colonne de lavage et le refroidissement de la charge.

Parfois, on prévoit intermédiairement un second dispositif de lavage par du méthane liquide, sous $0{,}3.10^6$ Pa abs., susceptible de fournir directement en tête du CO à 99 % de pureté.

Un cycle de froid à oxyde de carbone, opérant entre 0,2 et $1{,}7.10^6$ Pa abs., apporte les frigories nécessaires à l'installation ; il comprend la détente d'une fraction importante des gaz de cycle dans une turbine cryogénique.

Pour certains usages de l'hydrogène sous-produit, la fabrication d'ammoniac en particulier, il convient d'éviter la présence en quantités trop importantes de méthane résiduaire ; on préfère lui substituer un des réactifs de la synthèse en pratiquant un lavage par de l'azote liquide (voir chapitre I, paragraphe III.1.1).

II.4. LES AUTRES MODES D'OBTENTION DE L'OXYDE DE CARBONE

Parmi les diverses autres voies industrielles, notamment chimiques, de production d'oxyde de carbone pur, on peut mentionner le procédé développé récemment par Mitsubishi Gas Chemical. Il repose sur la transformation en deux étapes du méthanol en CO, selon le mécanisme réactionnel suivant :

$$2\,CH_3OH \rightarrow HCOOCH_3 + 2\,H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 53 \text{ kJ/mol}$$

$$HCOOCH_3 \rightarrow CH_3OH + CO \qquad \Delta H^o_{298} = 39 \text{ kJ/mol}$$

La déshydrogénation du méthanol s'effectue en phase vapeur, vers 190° C, à pression atmosphérique, en présence d'un catalyseur à base de cuivre déposé sur un support, promu par d'autres métaux tels que Zr, Zn, Al, etc. La conversion par passe atteint 50 %, la sélectivité 90 % mole.

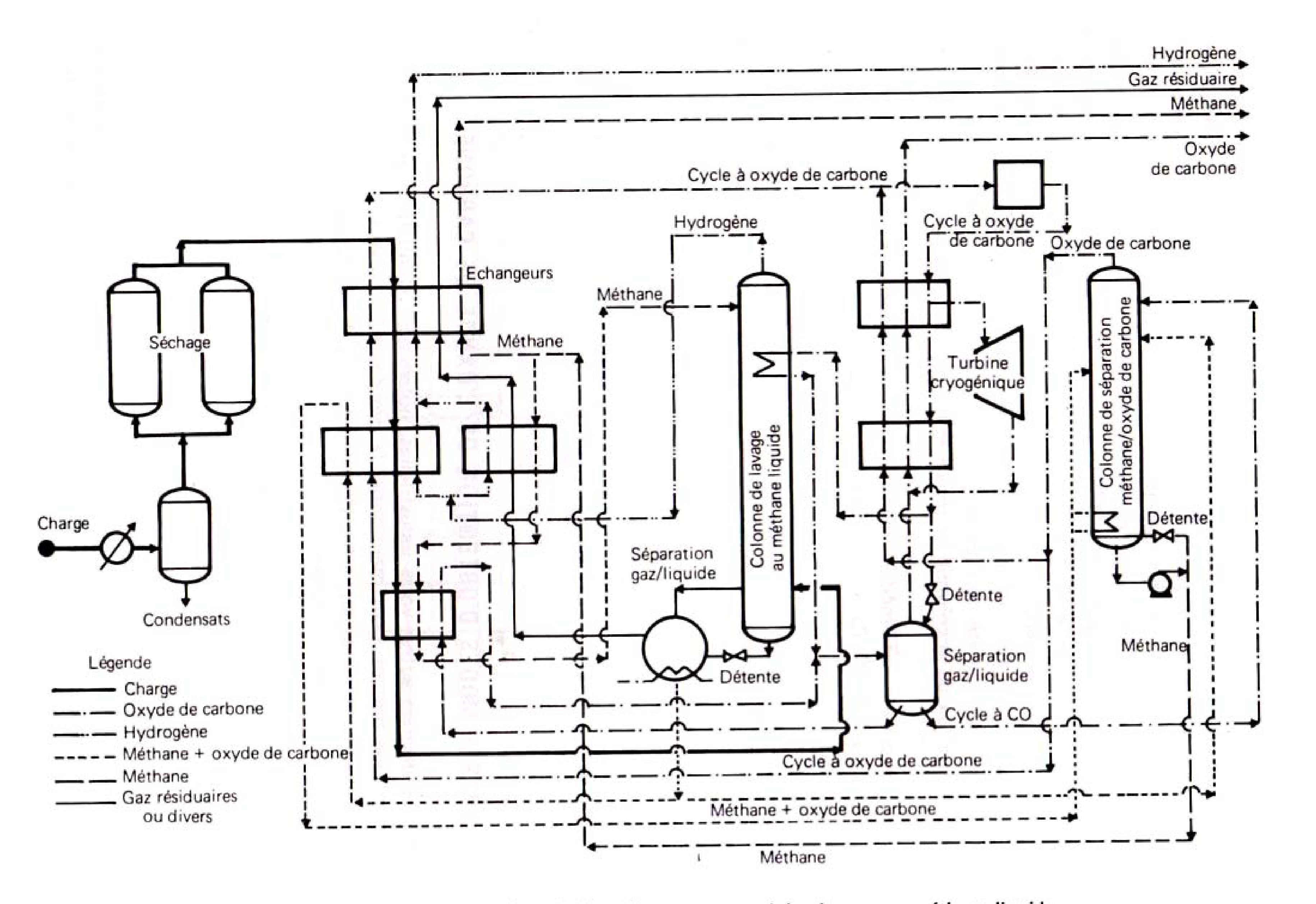


Fig. I.13b. Production d'oxyde de carbone par cryogénie. Lavage au méthane liquide.

La pyrolyse du formiate a lieu également en phase vapeur, en présence d'un catalyseur à base d'oxydes alcalino-terreux, de charbon actif ou de zéolithes. Le rendement global de l'opération est de l'ordre de 75 % molaire.

II.5. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau I.14 rassemble diverses informations économiques sur la séparation de l'oxyde de carbone par absorption et cryogénie.

Tableau I.14

Production d'oxyde de carbone. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Procédé	Absorption	Cryogénie
Technologie type	Cosorb-Tenneco	Air Liquide
Bilan matière (Nm^3/h) :		
Charge (1)	20 150	20 220
Oxyde de carbone	5 000	5 000
Gaz hydrogéné	15 040	14 580
Combustible	100	500
Pureté (% vol.) :		
Oxyde de carbone	99,7	99,0
Hydrogène	97,5 (2)	98,5
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	60 (2)	35
Consommations pour 1 000 Nm^3 de CO :		
Vapeur (t)	2,0	–
Electricité (kWh)	290	550
Eau de refroidissement (m^3)	65	15
Produits chimiques et catalyseur (FF)	30	15
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	2	2

(1) Charge - composition (% vol.) : H_2 : 73 ; CO : 24,5 ; CH_4 : 1,5 ; CO_2 : ϵ
N_2 : ϵ; H_2O : 1.

(2) Y compris la méthanation du CO et du CO_2 résiduels.

II.6. USAGES ET PRODUCTEURS

Les spécifications commerciales moyennes de l'oxyde de carbone, pour un usage chimique notamment, font l'objet du tableau I.15.

Tableau I.15

Spécifications commerciales moyennes de l'oxyde de carbone

Pureté (% pds) mini.	99,5	98,5
CO_2 (ppm)	200	2 000
O_2 (ppm)	20	20
N_2 (ppm)	80	80
Point de rosée (°C)	– 60	– 35

Le tableau I.16 présente pour sa part les principales applications de l'oxyde de carbone pur en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon, ainsi qu'un aperçu des capacités de production pour ces trois zones géographiques.

Tableau I.16

Applications de l'oxyde de carbone pur en 1981

(% vol.)	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Isocyanates	75	32	44
Acide acétique	25	68	56
Capacité (10^6 Nm^3)	226	444	102

III. LA SYNTHESE DE L'AMMONIAC

L'ammoniac ($F = -77,7°C$, $E_{1,013} = -33,3°C$, $d_4^{-20} = 0,6650$) récupéré lors du lavage à l'eau des gaz bruts de cokerie ne représente plus qu'une très faible production par rapport à celui qui est fabriqué à partir de ses éléments.

III.1. LA PREPARATION DU GAZ DE SYNTHESE

Il faut réaliser le mélange azote-hydrogène correspondant à la stœchiométrie de la réaction :

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$

Celui-ci peut être obtenu à la suite d'une série d'opérations qui reposent soit sur l'oxydation partielle ou la gazéification de fractions hydrocarbonées lourdes ou de charbon, soit sur le traitement à la vapeur de gaz ou d'essence.

III.1.1. Cas des schémas comportant l'oxydation partielle à l'oxygène

La suite des opérations à considérer dans ce cas est la suivante (Fig. I.14 a):

. **Distillation de l'air.**
. **Oxydation partielle** d'un hydrocarbure par l'oxygène.
. **Elimination du carbone** et récupération des calories.
. **Elimination éventuelle de H_2S et transformation en soufre.**
. **Conversion catalytique du CO par la vapeur d'eau (shift conversion).**
. **Elimination du CO_2.**
. **Elimination du CO par l'azote liquide** qui introduit l'azote nécessaire pour former le mélange $N_2 + 3\,H_2$.

D'une manière générale, ces traitements ne diffèrent pas de ceux qui sont mis en œuvre pour produire l'hydrogène. Cependant, comme on ne peut tolérer dans le gaz de synthèse une quantité trop grande d'inertes (méthane, argon, hélium), on fixe les conditions opératoires de l'oxydation partielle de telle sorte que la teneur en méthane soit faible (voir figure I.5). De plus, le lavage à l'azote liquide doit être réalisé à une température où la tension de vapeur de l'azote est telle que le gaz lavé entraîne la quantité nécessaire d'azote gazeux, soit : $N_2/(CO + H_2) = 1/3$.

Cette dernière opération (Fig. I.15), spécifique de l'utilisation de l'hydrogène produit pour la synthèse de l'ammoniac, est dans son principe similaire à celle mise en œuvre pour séparer l'oxyde de carbone par lavage au méthane liquide (voir chapitre I, paragraphe II.3.2). Son intérêt est donc double :

– Eviter la présence d'hydrocarbures résiduels, qui font office de diluants, dans l'hydrogène obtenu en leur substituant l'azote qui est un réactif. L'effluent produit contient alors moins de 1 ppm volume de CO et CH_4 ; par contre, la teneur en azote est au minimum de 2 à 8 % volume, ce qui interdit le plus souvent toute autre application.

– Ajuster la composition du gaz de synthèse de l'ammoniac en fonction des besoins de la réaction.

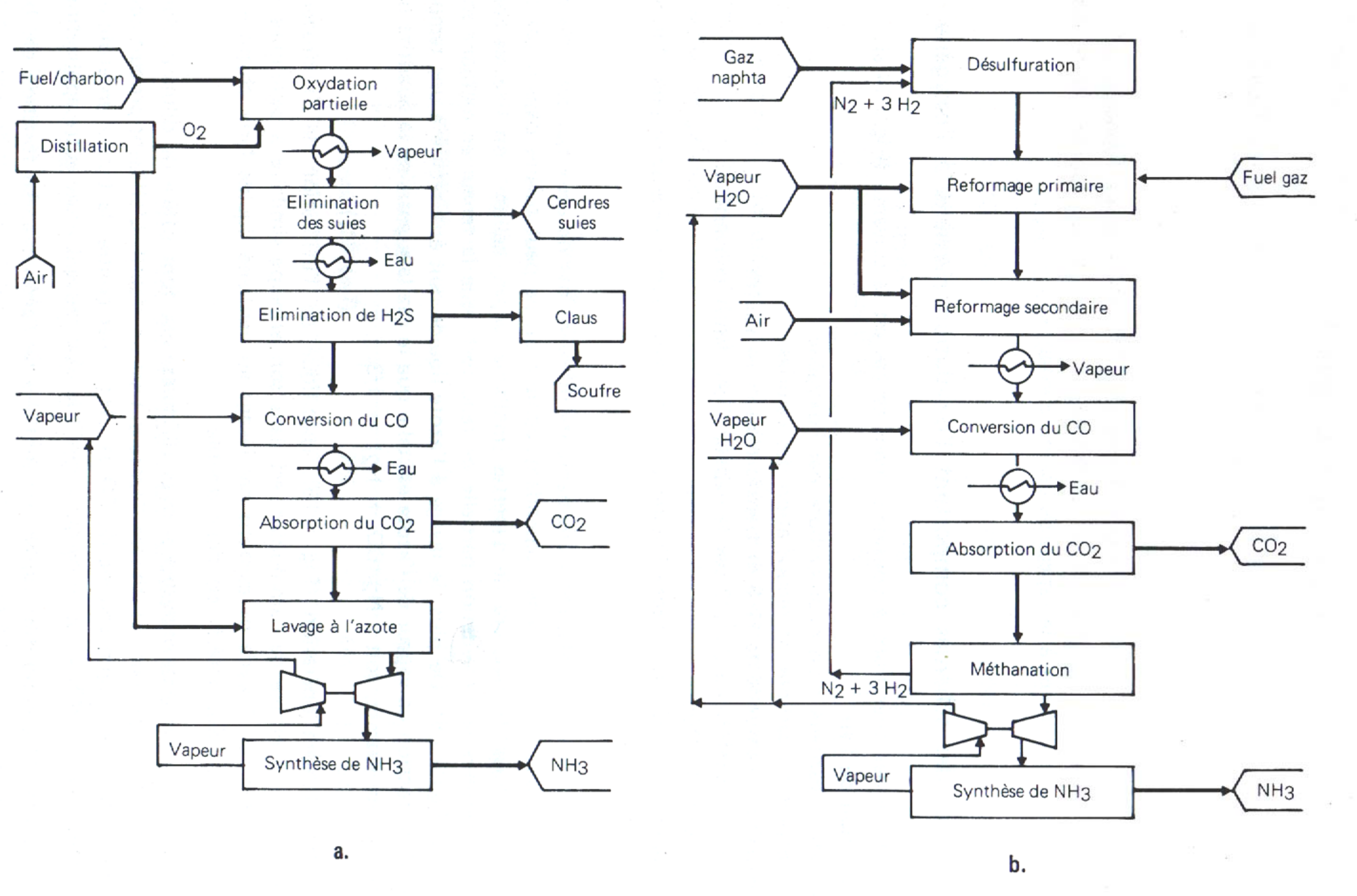


Fig. I.14. Principaux schémas de production d'ammoniac.

Parmi les adaptations faites au schéma de lavage par le méthane liquide, il faut indiquer le remplacement du cycle frigorifique à oxyde de carbone par un dispositif analogue opérant sur azote.

III.1.2. Cas des schémas reposant sur le traitement à la vapeur des hydrocarbures

Si l'on met en œuvre une transformation de ce type, la suite des séquences opératoires devient la suivante (Fig. I.14 b) :

. **Traitement à la vapeur d'eau (reformage primaire).**
. **Conversion du méthane résiduaire** par l'air qui apporte l'azote nécessaire **(reformage secondaire ou postcombustion).**
. **Conversion catalytique du CO par la vapeur d'eau (shift conversion).**
. **Elimination du CO_2.**
. **Elimination du CO par traitement aux dérivés cuivreux** (procédé Cosorb par exemple) **ou au méthanol, ou** encore le plus souvent **par méthanation** si l'on peut admettre la quantité de CH_4 correspondant à l'oxyde de carbone dans le gaz destiné à la synthèse de l'ammoniac.

Dans un tel schéma, le **premier traitement à la vapeur** est réglé de façon à ce qu'il subsiste dans le gaz produit une quantité de méthane telle que l'opération suivante, réalisée en présence d'air, apporte le volume d'azote nécessaire. Si cette dernière transformation, dite de **reformage secondaire** ou encore de **postcombustion,** était une simple conversion sélective du méthane donnant de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique et de la vapeur d'eau, chaque molécule d'hydrocarbure résiduel apporterait 7 à 8 molécules d'azote ; on devrait donc, à la sortie du reformage primaire, rechercher un gaz dont la composition satisfasse la relation suivante :

$$(H_2 + CO)/CH_4 = 21 \text{ à } 24 \text{ en volume}$$

Comme aux températures de fonctionnement des réacteurs de ce reformage il se forme 10 % de gaz carbonique, on calcule aisément qu'il faut parvenir aux environs de 3,5 à 4,2 % de méthane résiduel dans l'effluent. D'après le tableau I.8, une telle valeur ne peut être atteinte qu'à haute température, basse pression et taux élevé de vapeur d'eau.

Il est donc apparu utile de provoquer la conversion du méthane par l'air, afin d'introduire l'azote nécessaire à une température voisine pour maintenir le niveau thermique des séquences opératoires successives et ne pas trop perturber la composition des flux, mais en présence de **catalyseurs à base de nickel,** analogues à ceux employés dans le réacteur de reformage primaire, afin d'assurer la conversion en milieu dilué de faibles teneurs en hydrocarbure. L'opération de postcombustion est ainsi conduite de façon adiabatique, entre 850 et 1 000° C, à un niveau de pression également proche de celui du traitement à la vapeur initial.

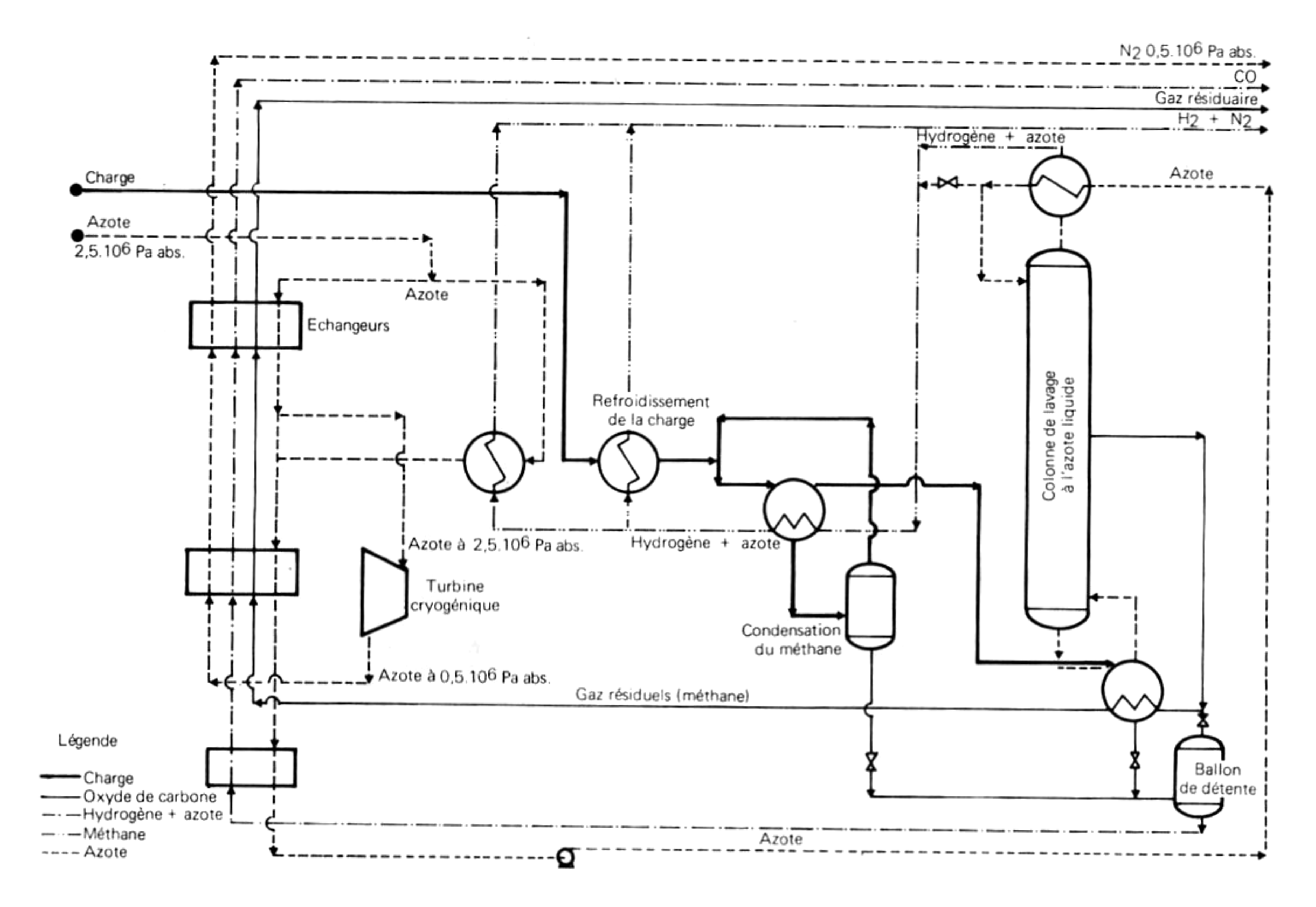


Fig. I.15. Production d'ammoniac. Elimination de l'oxyde de carbone par lavage à l'azote liquide.

Le tableau I.17 fournit quelques résultats typiques de traitement par postcombustion à l'air d'effluents provenant de la transformation par reformage primaire, soit de gaz naturel, soit d'une essence légère.

Tableau I.17

Postcombustion à l'air (reformage secondaire)

Nature de la charge au reformage primaire	Gaz naturel		Essence légère
Postcombustion	Charge (1)	Produit	Produit
Composition (% vol.) :			
H_2	69,30	55,30	56,10
CO	9,70	13,00	10,20
CO_2	10,40	7,50	11,20
CH_4	10,60	0,35 (2)	0,37 (2)
N_2	–	23,60	21,90
Ar	–	0,25	0,23
Total	100,00	100,00	100,00
Air/gaz sec	0,41	–	0,40
H_2O/gaz sec	0,77	0,57	0,56
Température sortie réacteur (^{0} C)	–	1 000	1 000
Pression (10^6 Pa abs.)	–	3,1	1,5

(1) Voir tableau I.8, troisième colonne.

(2) On peut réduire la teneur en méthane jusqu'à 0,1 % vol.

L'opération de postcombustion présente l'avantage, outre d'éviter de conduire le traitement à la vapeur initial d'une façon trop sévère, d'améliorer la récupération globale de chaleur à haut niveau thermique.

La conversion catalytique de l'oxyde de carbone contenu dans le mélange gazeux obtenu après le reformage secondaire est réalisée d'une manière identique à celle qui est pratiquée lorsqu'il s'agit de produire de l'hydrogène, soit en deux réacteurs, soit en un seul ; le tableau I.18 donne quelques résultats caractéristiques ; les V.V.H. varient de 1 500 à 3 000 h^{-1}.

Tableau I.18
Conversion catalytique du CO

	1er réacteur	2e réacteur	Réacteur unique
Charge (% vol.) :			
CH_4	0,37	0,35	0,37
CO_2	11,20	18,22	11,20
CO	10,20	1,40	10,20
H_2	56,10	59,60	56,10
N_2	21,90	20,23	21,90
Ar	0,23	0,20	0,23
Pression (10^6 Pa abs.)	1,4	1,4	1,4
Vapeur/gaz sec	1,25	1,25	1,25
Température entrée (° C)	370	260	200
Produit (% vol.) :			
CH_4	0,35	0,34	0,34
CO_2	18,22	19,00	19,00
CO	1,40	0,20	0,20
H_2	59,60	60,10	60,10
N_2	20,23	20,16	20,16
Ar	0,20	0,20	0,20
Vapeur/gaz sec	1,05	1,20	1,10
Température sortie (° C)	415	275	260

III.2. LES ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE LA SYNTHESE DE L'AMMONIAC

La réaction :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad \Delta H^o_{298} = -92 \text{ kJ/mol de } N_2$$

est exothermique et endentropique.

$$\Delta H^o_T = -77\,294 - 54{,}24\,T + 0{,}01919\,T^2 \text{ (en Joules)}$$

soit :

$$\Delta H^o = -107{,}8 \text{ kJ/mol à } 500^o \text{ C}$$

A partir d'une expression approchée de la valeur de la constante d'équilibre telle que :

$$\text{Log}_{10}\, K_p = \frac{2\,940}{T} - 6{,}178$$

on montre que la production d'ammoniac est favorisée par une pression élevée et une température basse. La figure I.16 traduit graphiquement un tel résultat en donnant la composition à l'équilibre du mélange stœchiométrique $N_2 + 3\,H_2$.

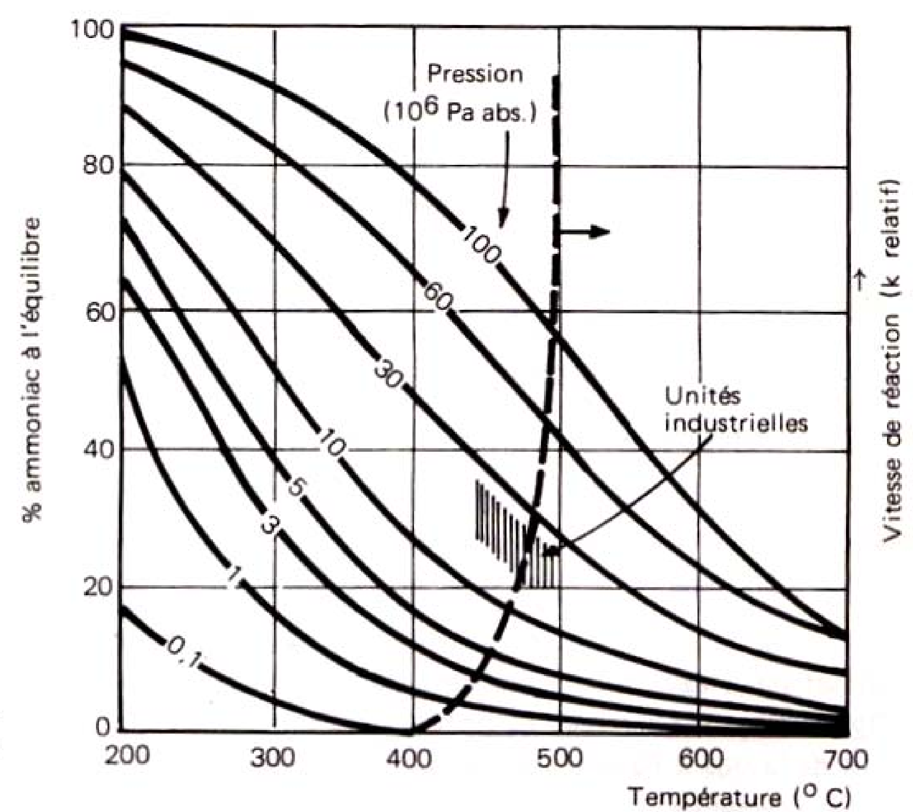


Fig. I.16.
Equilibre de la synthèse de l'ammoniac.

Il résulte de ces considérations thermodynamiques qu'en pratique :

– La **conversion par passe** du gaz de charge se trouve **limitée** ; le recyclage des fractions non transformées se traduit par la mise en œuvre d'une **«boucle de synthèse»**, opérant sous pression élevée.

– La réalisation de **hauts niveaux de pression,** associée à la transformation partielle des réactifs, entraîne des dépenses en énergie mécanique importantes.

– Le recours aux **basses températures,** permettant de compenser en partie ces inconvénients, contribue pour sa part à diminuer la vitesse de la réaction.

III.3. LES ASPECTS CINETIQUES DE LA SYNTHESE DE L'AMMONIAC

Pour accélérer l'approche à l'équilibre, on fait appel à des **catalyseurs** reposant sur l'emploi, sous forme d'**oxydes,** de métaux du groupe VIII et en pratique uniquement du **fer** (Fe_3O_4). Divers promoteurs permettent d'améliorer les performances, en particulier Al_2O_3 qui accroît la surface active des particules, K_2O, SiO_2, MgO, CaO, etc. qui assurent une meilleure stabilité, augmentent l'activité et la résistance à l'empoisonnement. Les systèmes actuellement en cours de développement font appel aux dérivés du ruthénium, en remplacement ou conjointement à ceux du fer, modifiés à l'aide de composés à base de rubidium, de titane, de cérium, etc.

Le catalyseur peut être fourni aux utilisateurs :

– Sous sa forme oxydée initiale, qui doit alors être réduite dans l'unité même par le mélange $N_2 + 3\,H_2$; il en résulte un délai de mise en régime portant sur 4 à 10 jours.

– Sous une forme préréduite et non pyrophorique, immédiatement opérationnelle mais plus onéreuse.

Les systèmes catalytiques usuels ne sont actifs qu'à partir de 400° C (Fig. I.16) ; ils sont particulièrement stables dans la mesure où les contraintes suivantes sont respectées :

– La température dans le lit ne doit pas excéder 550° C.

– Le gaz d'appoint doit être dépourvu de composés soufrés, arséniés et phosphorés, ainsi que de chlore ou, plus généralement, de dérivés halogénés qui constituent des poisons permanents.

– Sa teneur en constituants oxygénés, qui représentent des poisons temporaires, doit satisfaire certaines limitations, par exemple : O_2, $CO_2 < 1$ ppm ; CO, H_2O, $CO + CO_2 < 2$ ppm. Le niveau de pureté requis est atteint en répétant, si besoin est, le traitement de lavage à l'azote liquide ou de méthanation. L'eau est ensuite enlevée par séchage ou par cryogénie.

Le méthane et l'argon ne sont pas des poisons du catalyseur, mais, inertes dans la réaction, ils risquent de s'accumuler dans la boucle de synthèse si on ne les élimine pas par une purge continue. Celle-ci peut être implicite et naturelle par simple dissolution et entraînement dans l'ammoniac produit, lorsque les teneurs dans le gaz d'appoint restent faibles : moins de 0,01 % par exemple dans les schémas comportant un lavage cryogénique à l'azote ; elle devient obligatoire pour les concentrations élevées : plus de 1 % lorsqu'on pratique la méthanation avec, dans ce cas, un gaz de recyclage pouvant contenir plus de 10 à 15 % de méthane et d'argon.

Selon les conditions opératoires, la durée de vie du catalyseur peut atteindre jusqu'à 10 ans.

L'équation de base la plus communément admise pour traduire la cinétique de la synthèse de l'ammoniac est celle de Temkin et Pyzhev (1940) ; elle exprime la vitesse de réaction en fonction des pressions partielles des réactifs et des produits :

$$\frac{d P_{NH_3}}{dt} = k_1 \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}} - k_2 \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}}$$

avec k_1 et k_2 constantes de vitesse des réactions de synthèse et de décomposition.

Pour des calculs précis, on doit tenir compte de l'activité des divers constituants du mélange et de la présence du catalyseur. Parmi les nombreuses équations dérivées qui prennent en compte l'influence de ces facteurs, on peut citer celle de Dyson et Simon (1968), qui utilisent l'expression suivante :

$$V_{NH_3} = k_2 \left[k_a^2 \cdot f_{N_2} \cdot \left(\frac{f_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2} \right)^a - \left(\frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3} \right)^{1-a} \right] \quad (1)$$

avec : $k_2 = k_{2_0} e^{-\frac{E_2}{RT}}$

et :

V_{NH_3} vitesse de la réaction de production de NH_3 (mole/kg de NH_3/h.m^3 de catalyseur).

k_2 constante de vitesse de la réaction de décomposition (mole/kg.h.m^3).

k_{2_0} constante

E_2 énergie d'activation.

R constante des gaz parfaits.

T température absolue.

f_{N_2}, f_{H_2}, f_{NH_3} } fugacités des réactifs et produits.

k_a constante d'équilibre.

a constante dépendant de la nature du catalyseur ($\simeq$ 0,5 pour les oxydes de fer).

---

(1) On notera que si a = 0,5, on retrouve l'équation de Temkin et Pyzhev.

A titre indicatif, pour le catalyseur Montecatini, a = 0,55, E = 163 473 kJ/mol, log k_{20} = 14,7102 ; pour le catalyseur Haldor Topsøe, a = 0,692, E = 179 529 kJ/mol, log k_{20} = 15,2059.

Cette équation elle-même, relative à des particules de catalyseurs de faibles dimensions, doit être corrigée d'un facteur d'efficacité pour tenir compte de la diffusion dans les systèmes catalytiques industriels, dont le diamètre des grains atteint 6 à 12 mm.

Dans sa forme simplifiée (Temkin et Pyzhev), l'expression de la vitesse de la transformation peut être représentée par le réseau de courbes de la figure I.17. L'examen de ce graphique montre que pour obtenir une vitesse de réaction maximale, quelle que soit la conversion, il faut concevoir le réacteur de façon à réaliser le gradient de température qui, en tout point, permet d'atteindre de telles valeurs optimales.

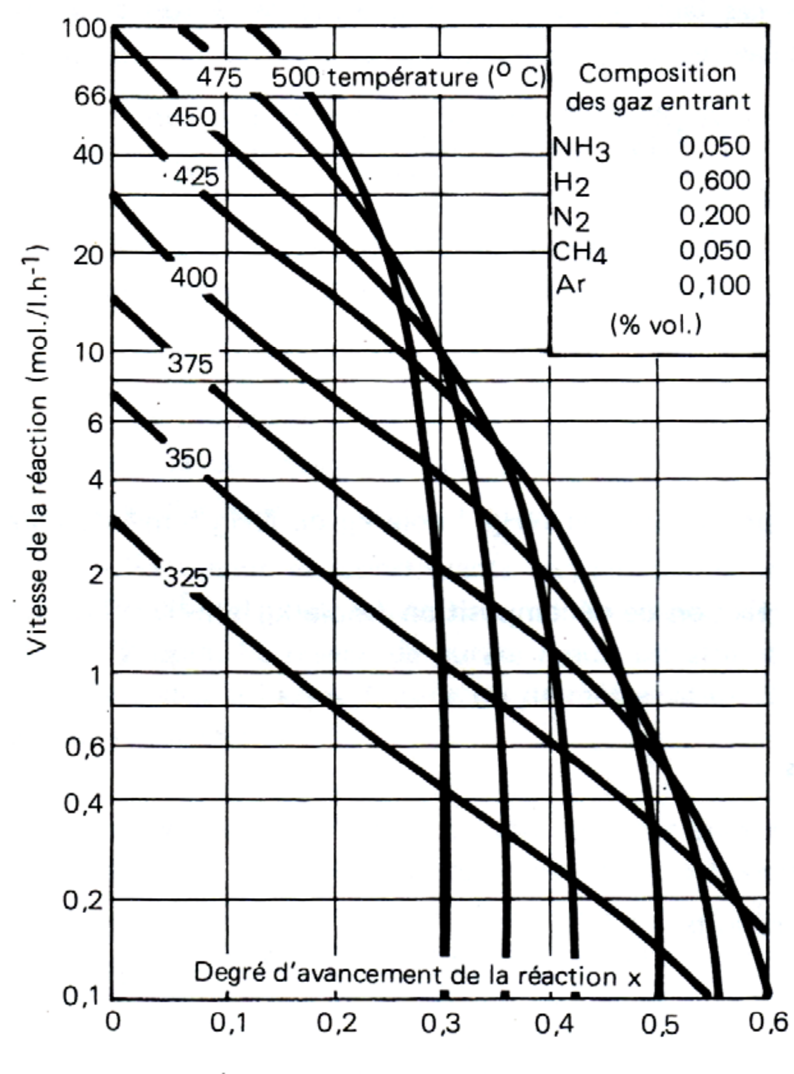


Fig. I.17.
Vitesse de la réaction de synthèse de l'ammoniac.

(Le pourcentage de NH_3 est relié au degré d'avancement x par la relation :

$$\% NH_3 = 100 \left(\frac{2x + 0,25}{5 - 2x}\right)$$

D'une manière générale, l'étude cinétique montre que la vitesse de réaction maximale est obtenue lorsqu'on réalise dans le réacteur un rapport initial H_2/N_2 égal à 2,5/1, alors que la stœchiométrie est de 3/1 (Fig. I.18).

Les V.V.H. sont le plus souvent comprises entre 10 000 et 50 000 h^{-1}.

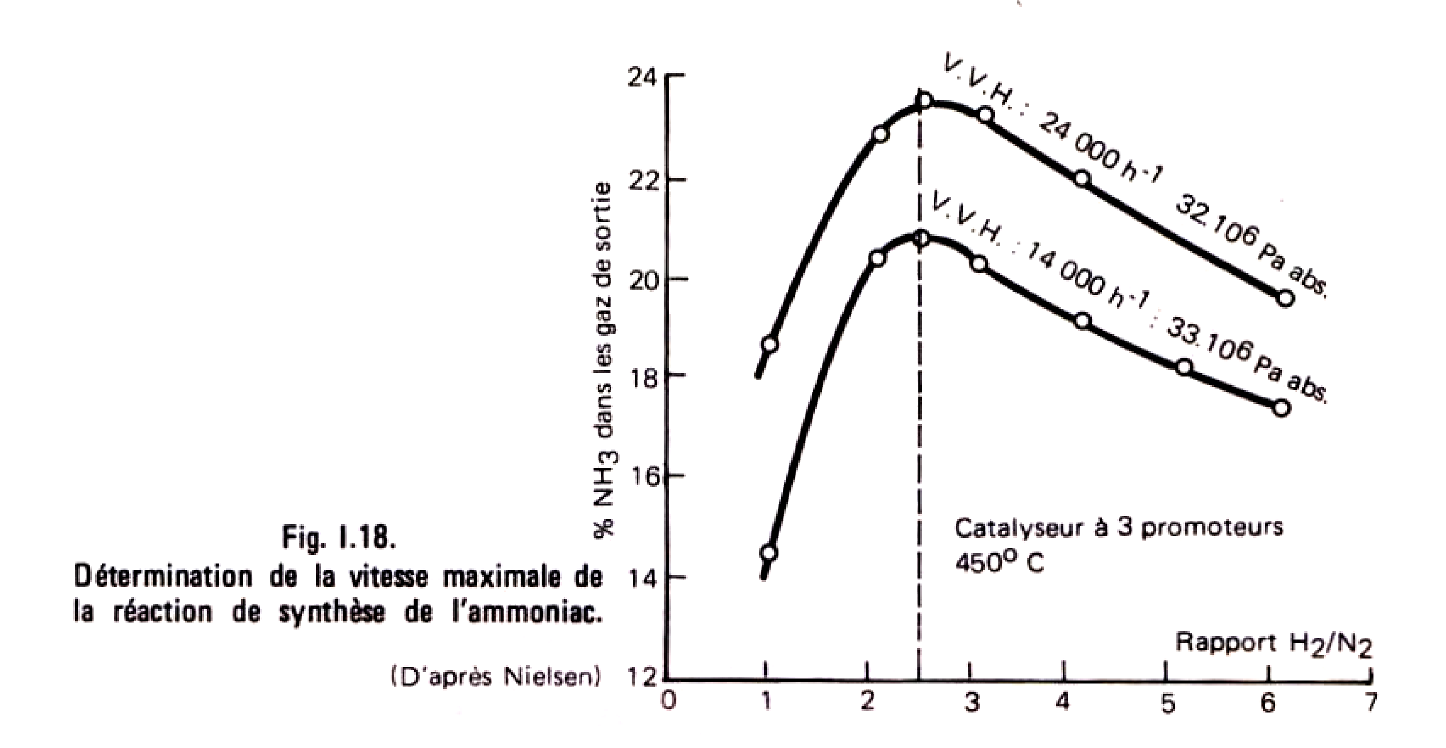


Fig. I.18.
Détermination de la vitesse maximale de la réaction de synthèse de l'ammoniac.

(D'après Nielsen)

III.4. LES PROCEDES

Au niveau de la synthèse elle-même, les unités ont opéré jusque vers 1965 à des niveaux de pression supérieurs à $30-35.10^6$ Pa abs. ; par la suite, les procédés ont, pour la plupart, adopté le fonctionnement basse pression, soit de l'ordre de **20 à 25.10^6 Pa abs.** et même **15 à 20.10^6 Pa abs.** dans le cas de charges très pures issues par exemple d'un schéma comportant un lavage à l'azote liquide. Certains projets d'I.C.I., Snam Progetti, Pullman-Kellog préconisent, pour une meilleure optimisation des dépenses énergétiques, de travailler à plus basse pression encore, inférieure à 5.10^6 Pa abs. ; mais il est alors nécessaire de mettre en œuvre des charges initiales de catalyseurs et des taux de recirculation des gaz non convertis beaucoup plus importants. Quant aux températures, elles sont aux environs de **480–500° C.**

Un schéma classique d'une installation de synthèse de l'ammoniac comporte actuellement les principaux éléments suivants (Fig. I.19) :

– Un compresseur centrifuge, à plusieurs étages, entraîné par une turbine à vapeur qui assure la mise en pression à la fois de la charge fraîche et des gaz de recyclage.

– Un réacteur multicouches, le plus souvent vertical et à flux axial, conçu pour avoir une circulation interne des effluents gazeux, destinée à préchauffer l'alimentation et surtout à éliminer les calories dégagées par la réaction.

– Un train d'échangeurs de chaleur et un séparateur haute pression permettant l'obtention d'ammoniac liquide et la recirculation au compresseur des gaz non convertis,

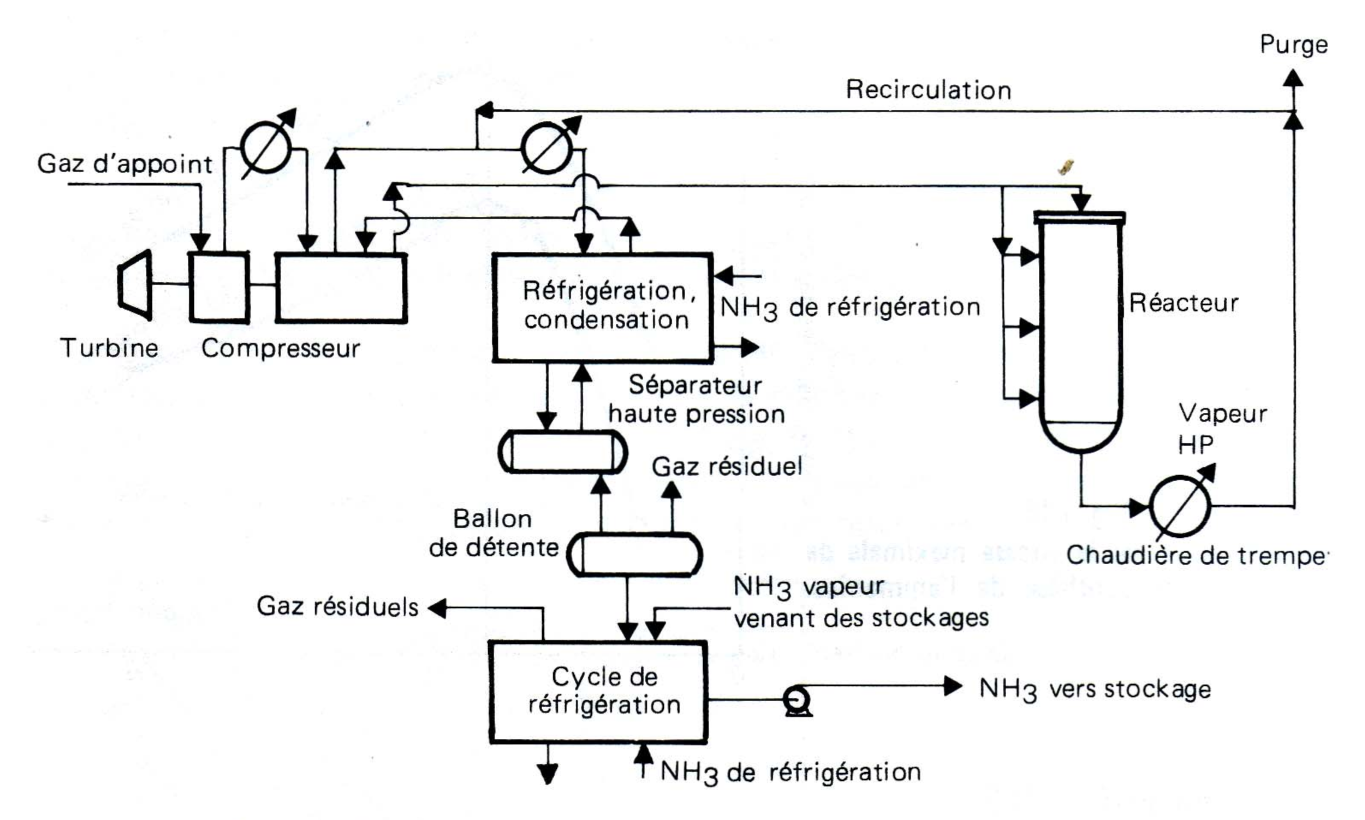


Fig. I.19. Schéma de principe de la boucle de synthèse de l'ammoniac.

ce qui constitue la boucle de synthèse. Dans certaines installations récentes, on prévoit en sortie du réacteur une chaudière de trempe, à doubles tubes concentriques ou à tubes de fumées, pour la production de vapeur HP utilisable dans l'entraînement des turbines.

— Un cycle de réfrigération à NH_3 par compression-détente Joule-Thomson comportant trois étages thermiques (13,5, – 7,5, – 33,5° C) pour assurer la liquéfaction de l'ammoniac produit vers – 23,5° C.

Les boucles de synthèse sont en général de deux types selon que la récupération de NH_3 se fait avant ou après la compression. Le premier schéma (Fig. I.19) est énergétiquement le plus économique, mais les deux pratiquent le lavage des gaz de recirculation à l'ammoniac liquide, ce qui permet la dissolution partielle des impuretés et prolonge la vie des catalyseurs.

L'originalité des procédés réside bien évidemment dans la nature des catalyseurs employés, mais aussi, sur le plan technologique, dans la conception des réacteurs.

D'une manière générale, il existe deux types d'équipements : les uns tubulaires, les autres à lits multiples. Chronologiquement, on peut distinguer trois générations d'appareils :

— La première concerne des réacteurs verticaux de capacités de production inférieures à 600 t/j, opérant sous pression élevée (> 30–35.10^6 Pa abs.), à flux axial, et qui sont :

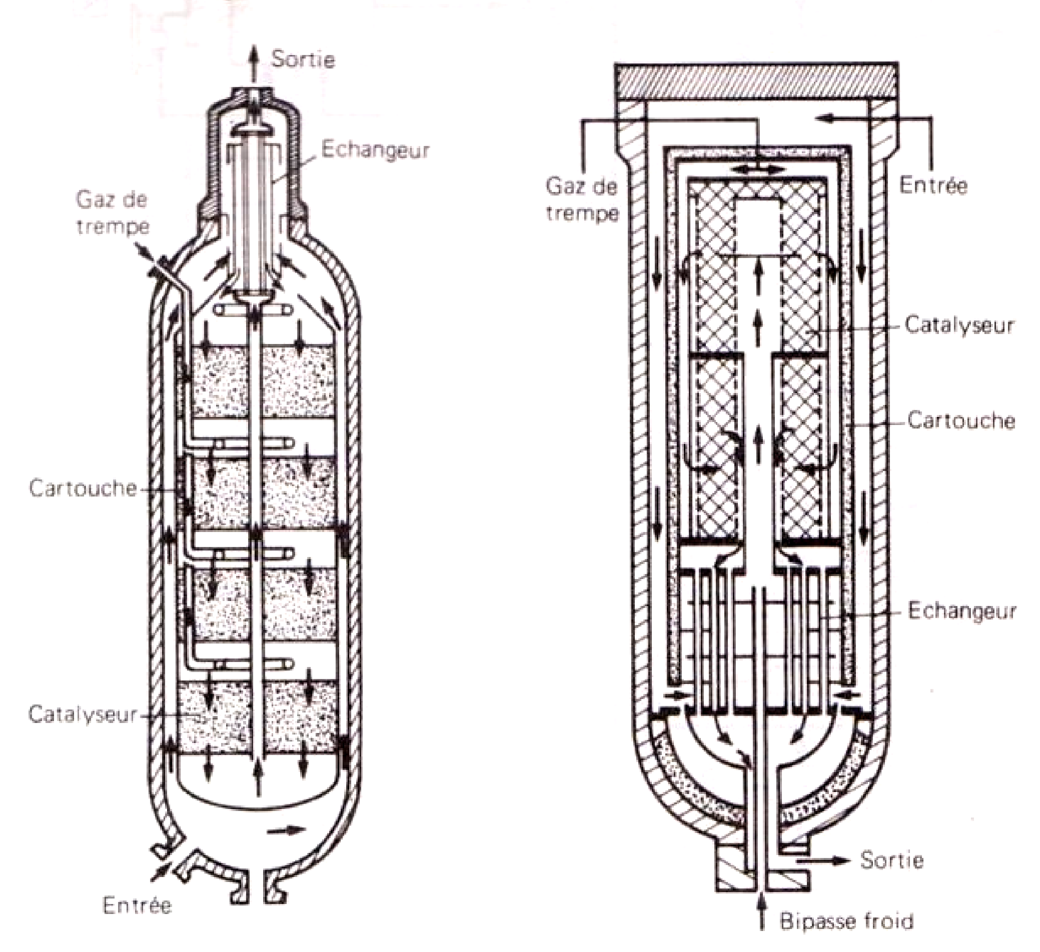
. Soit du type échangeur, avec calandre et tubes de catalyseur refroidis par l'extérieur : Ammonia Casale et T.V.A. (Tennessee Valley Authority).

. Soit du type lits multiples avec refroidissement intermédiaire :
  - par injection de gaz de trempe : B.A.S.F.
  - par tubes d'eau et production de vapeur : Montecatini et O.S.W.

— La seconde, actuellement en opération, permet des capacités unitaires de production de 1 500 t/j, dans des équipements verticaux à lits catalytiques multiples (en général deux) fonctionnant le plus souvent en flux axial, sous une pression de 20 à 25.10^6 Pa abs. Au niveau du refroidissement, ils sont de deux types :

. Par injection de gaz de trempe : Kellog (Fig. I.20 a), Topsøe (à flux radial), Ammonia Casale et I.C.I.

. Par tubes d'eau et production de vapeur : Uhde, Montedison et CF Braun (deux calandres avec un échangeur externe intermédiaire.



a. Réacteur Kellog (axial). b. Réacteur Topsøe (radial) classique.

Fig. I.20. Exemples de schémas de réacteurs de synthèse de l'ammoniac.

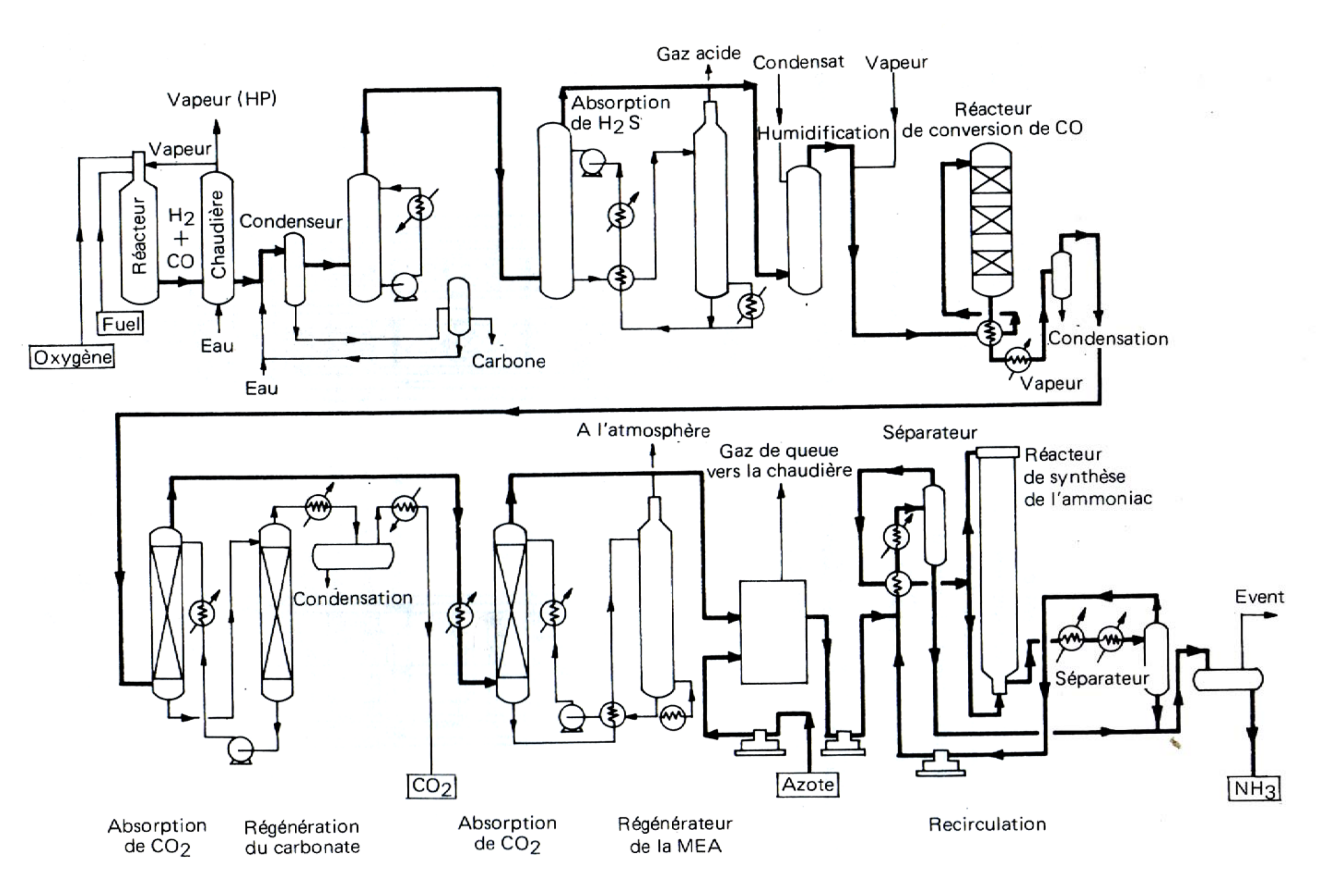


Fig. I.21. Synthèse de l'ammoniac par oxydation partielle des hydrocarbures.

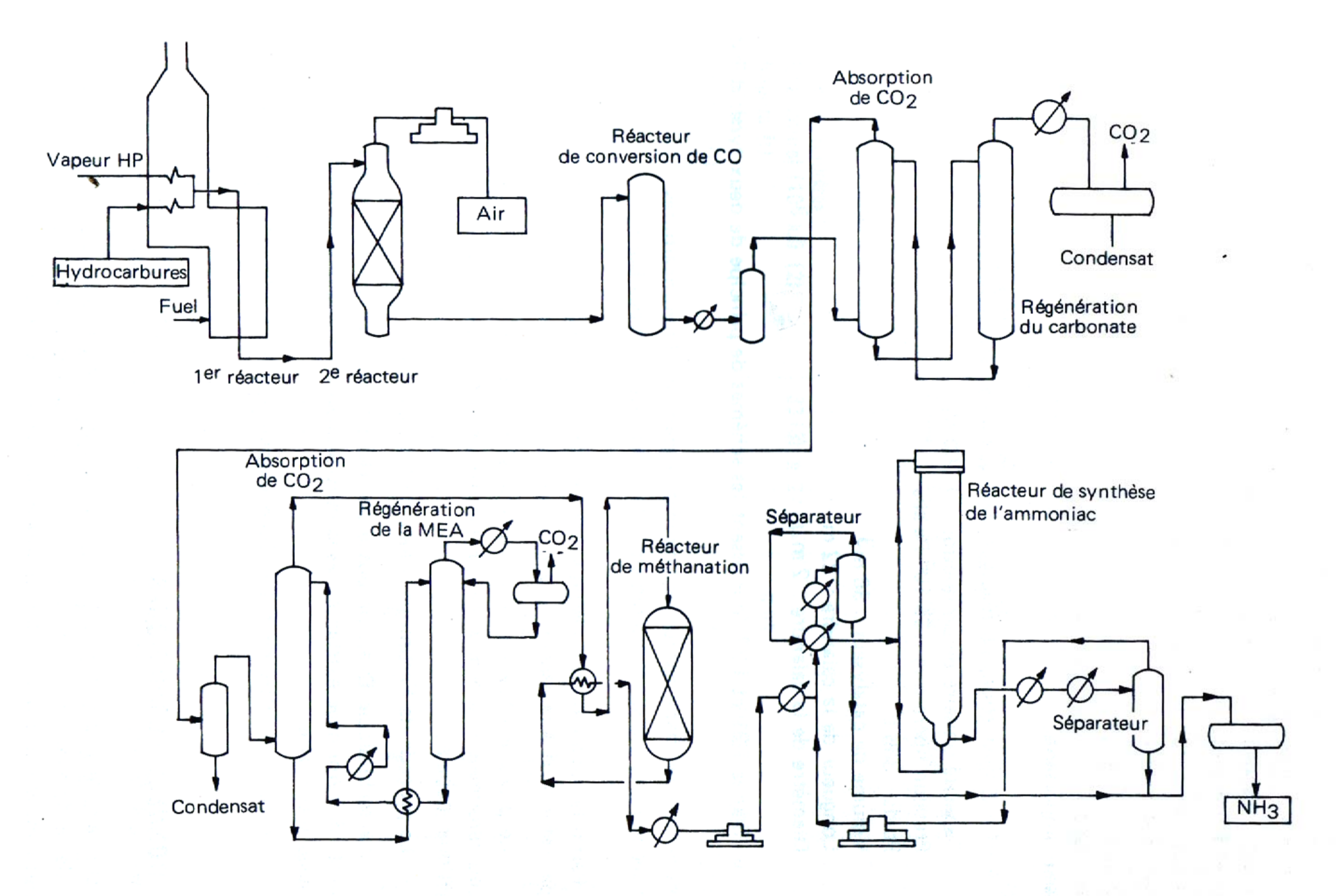


Fig. I.22. Synthèse de l'ammoniac par traitement à la vapeur des hydrocarbures.

— La dernière en projet concerne les réacteurs suivants adaptés aux grandes capacités unitaires de production :

. Kellog : dispositif horizontal, à flux axial, lit de catalyseur, trempe par injection de gaz et faible perte de charge.

. Topsøe (série 200) : vertical, à flux radial, lit de catalyseur, échangeur gaz-gaz incorporé (Fig. I.20 b).

. Ammonia-Casale : vertical, à flux à la fois axial et radial, à lit catalytique, adapté aux boucles opérant sous faible pression ($< 5.10^6$ Pa abs.) et aux volumes de catalyseur importants.

A titre d'illustration, un réacteur classique a les caractéristiques suivantes :

Capacité unitaire de production : 1 200 t/j
Pression opératoire : 35.10^6 Pa abs.
Poids : 386 t
Volume de catalyseur : 36 m^3
Longueur de la calandre : 22 m
Diamètre de la calandre : 2 m.

Les figures I.21 et I.22 fournissent les schémas de principe de deux types d'installation :

— La première est bâtie autour de l'oxydation partielle d'hydrocarbures.
— La seconde repose sur le traitement à la vapeur des hydrocarbures.

Parmi les améliorations les plus récentes dans le domaine de la production d'ammoniac par reformage à la vapeur de gaz naturel, on trouve notamment :

— Le procédé AMV de I.C.I., caractérisé par l'introduction d'un excès d'air au niveau du reformage secondaire, ce qui permet de réduire sensiblement la consommation énergétique globale.

— Le procédé de Fertimont, filiale de Montedison.

— La technologie Byas, proposée par Humphreys and Glasgow pour le remodelage des unités de reformage existantes, avec introduction directe d'une partie de la charge au reformage secondaire.

— La technique Parc de K.T.I., bien adaptée aux installations de faible capacité.

III.5. DONNEES ECONOMIQUES

Du fait de l'accroissement important au cours du temps, notamment à partir de 1960, de la demande en ammoniac pour engrais, de certains perfectionnements technologiques dans la construction des compresseurs centrifuges de grandes dimensions qui sont

Tableau I.19

Production d'ammoniac. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Matière première	Gaz naturel	Naphta	Fuel lourd	Charbon
Nature du procédé	Reformage	Reformage	Oxydation partielle à l'air	Gazéification à l'oxygène
Capacité (t/j)	330/1 000/1 500	1 000	1 000	2 500
Facteur de marche théorique (j/a)	340	340	330	320
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	220/510/700 (1)	590	660	1 900
Consommations par tonne d'ammoniac :				
Matières premières :				
Gaz naturel (10^6 kJ) (2)	33 (3) à 27 (4)	–	–	–
Naphta (t)	–	0,55	–	–
Fuel (t)	–	–	0,85 (5) à 1,05	–
Charbon (t)	–	–	–	2,0 à 2,2
Oxygène (t)	–	–	–	0,9
Utilités :				
Combustible (10^6 kJ)	–	14	–	–
Electricité (kWh)	18	50	50	35
Eau de refroidissement (m^3)	240	270	340	4
Eau de chaudière (m^3)	1	1,2	1,5	0,5
Catalyseurs et produits chimiques (FF)	7	8	9	9
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	5	5	8	25

(1) Préparation du gaz de synthèse : 61 %
Cycle de froid : 11 %
Synthèse et récupération de l'ammoniac : 28 %
Total 100 %

(2) Dont 23.10^6 kJ comme charge.

(3) Procédés conventionnels : CF Braun, Fluor, Humphreys and Glasgow (Lead et MDF processes), Kellog, Lummus, etc.

(4) Procédés basse pression : Kellog, I.C.I., Montedison (LEA process), Snam Progetti, etc.

(5) Procédés améliorés : Kellog, etc.

devenus de plus en plus fiables, et de l'usage de catalyseurs actifs à basse pression (20 à 25.10^6 Pa abs.), on a conçu des installations dont la capacité nominale s'est fortement accrue. A l'heure actuelle, elle atteint couramment 1 500 à 1 800 t/j d'ammoniac, contre moins de 200 t/j en 1955. On peut apprécier l'avantage qu'entraîne l'effet d'échelle en comparant les données économiques du tableau I.19 établies pour des capacités de production de 330 et 1 500 t/j.

Un bilan global de l'activité mondiale des unités existantes montre qu'elles opèrent en moyenne avec un facteur de marche élevé, puisqu'il est de l'ordre de 310 j/a, et se trouve être d'autant meilleur que la taille de l'installation augmente. Les principales causes d'incidents proviennent encore du compresseur de synthèse, mais également du reformage primaire.

Dans les unités utilisant le gaz naturel comme matière première énergétique, la dépense était autrefois d'environ 37.10^6 kJ/t d'ammoniac produite (980 Nm^3 de gaz naturel approximativement). Diverses optimisations ont permis d'abaisser cette consommation à 31.10^6 kJ, voire 27.10^6 kJ (1), (procédé AMV de I.C.I.), tout en pratiquant un niveau d'investissements moins élevé. Le tableau I.20, qui fournit, en fonction de la matière première employée, la consommation énergétique moyenne d'une unité de 1 000 t/j d'ammoniac, montre que de ce point de vue le gaz naturel reste la charge hydrocarbonée la plus intéressante.

Tableau I.20

Besoins en énergie de la production d'ammoniac selon la matière première (10^6 kJ)

Procédé - Matière première	Consommation par tonne de NH_3
Conversion à la vapeur du gaz naturel	33
Conversion à la vapeur du naphta	42
Oxydation partielle du fuel	44
Gazéification du charbon (sous $2{,}5.10^6$ Pa abs.)	55
Gazéification du charbon (à pression atmos.)	70
Electrolyse de l'eau	130

III.6. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau I.21 fournit un aperçu des spécifications commerciales moyennes de l'ammoniac anhydre selon ses utilisations pour la production d'engrais, celle de froid ou en métallurgie.

---

(1) La quantité théorique minimale requise est de l'ordre de 25.10^6 kJ.

Tableau I.21.

Spécifications commerciales moyennes de l'ammoniac anhydre

Usages	Chimie ou engrais	Réfrigération	Métallurgie
Ammoniac (% pds.) mini.	99,5	99,98	99,99
H_2O (% pds) maxi.	0,5	0,015	0,003
Composés organiques liquides (ppm) maxi.	5	3	2
Gaz non condensables (ml/g) maxi.	–	0,2	10
Point de rosée (°C)	–	–	– 61,5

Le tableau I.22 présente les usages de l'ammoniac en 1981 en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon, ainsi que les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques.

Tableau I.22

Production et consommation d'ammoniac en 1981 (1)

Usages (% produits)	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Engrais	80	80	60
Fibres et plastiques	5	10	
Explosifs	6	4	
Usages industriels	6	6	40
Divers	3		
Total	100	100	100
Origine (% produits)			
Gaz naturel	70	97	51
Naphta	30	3	49
Total	100	100	100
Production (10^6 t/a)	14,8	19,2	2,7
Capacité (10^6 t/a)	18,0	21,0	3,7
Consommation (10^6 t/a)	17,5	20,0 (2)	2,5

(1) Exprimée en tonnes d'ammoniac. En 1981, la production mondiale a atteint 95,3 millions de tonnes.

(2) En 1981, aux Etats-Unis, 51 % des importations d'ammoniac (près d'un million de tonnes contre 750 000 t en 1982) provenaient de l'U.R.S.S. qui a produit en 1981 27,5 millions de tonnes.

IV. LA SYNTHESE DU METHANOL

Le méthanol (F = − 97,8° C, $E_{1,013}$ = 64,6° C, d_4^{20} = 0,792) provenant de la distillation du bois ne représente que quelques pourcents de la production totale ; il en est de même de son obtention par oxydation directe des hydrocarbures. L'essentiel provient de sa synthèse à partir de mélanges H_2, CO, CO_2.

IV.1. LA PREPARATION DU GAZ DE SYNTHESE

La fabrication du méthanol repose principalement sur la mise en œuvre de la réaction suivante :

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$$

A un moindre degré, elle s'appuie également sur la transformation du gaz carbonique :

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftarrows CH_3OH + H_2O$$

Selon donc la proportion de CO et de CO_2, le mélange gazeux nécessaire à la transformation doit présenter un rapport molaire hydrogène/carbone compris entre 2 et 3 (1). Un tel gaz peut être obtenu, comme il a été mentionné précédemment, en utilisant soit l'oxydation partielle, voire la gazéification, soit le traitement à la vapeur.

IV.1.1. Cas des schémas comportant l'oxydation partielle à l'oxygène

Lorsqu'il s'agit de transformer du méthane (2) (voir figure I.5), on peut en théorie ajuster la teneur en oxygène pour obtenir un effluent dans lequel le rapport H_2/CO soit voisin de 2. En pratique, il faut tenir compte des pertes résultant de la formation de méthane au cours de la synthèse du méthanol, ce qui conduit à rechercher pour cette transformation un **rapport H_2/CO voisin de 2,25.** Une telle valeur s'obtient en dérivant une partie du courant gazeux vers un convertisseur à la vapeur qui élimine le CO excédentaire en fournissant une quantité équivalente d'hydrogène (shift conversion). On doit ensuite, par un des procédés classiques d'absorption, retirer le CO_2 jusqu'au niveau de concentration maximale acceptable par le catalyseur employé pour effectuer la synthèse du méthanol.

Le schéma de principe à considérer est donc très proche de ceux à mettre en œuvre pour l'obtention d'hydrogène et d'ammoniac. C'est également le cas de la transformation des produits lourds auxquels l'oxydation partielle ou la gazéification sont d'une manière

(1) La stœchiométrie globale est telle que : $H_2/(CO + 1{,}5\ CO_2) = 2$.

(2) Contrairement au but poursuivi dans la production d'hydrogène ou d'ammoniac, dans celle du méthanol la formation intermédiaire de CO_2 n'est pas à éviter ; l'oxydation partielle du méthane peut donc constituer dans ce cas une solution économiquement intéressante.

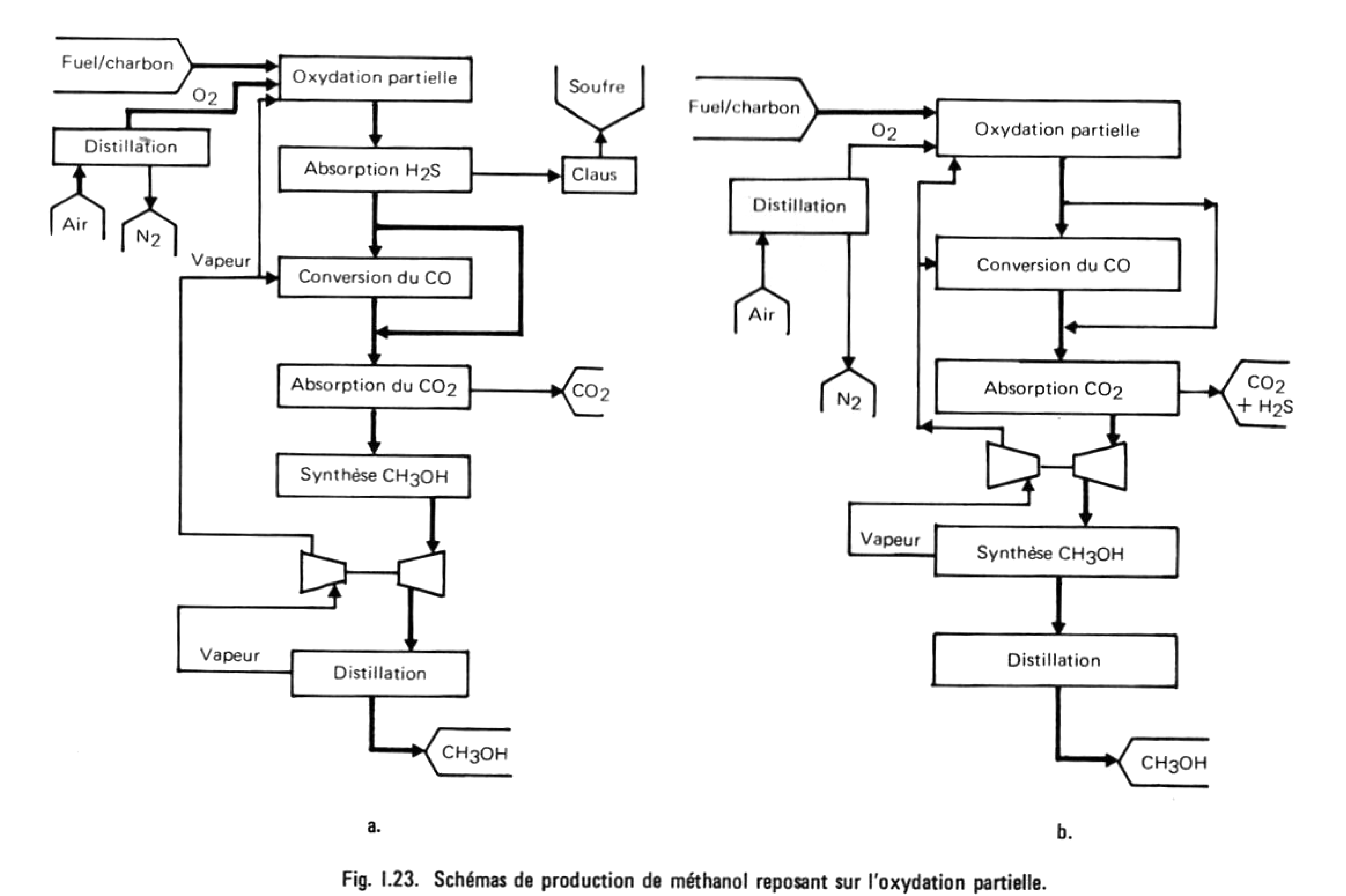


Fig. I.23. Schémas de production de méthanol reposant sur l'oxydation partielle.

générale mieux adaptées. La présence de composés soufrés dans les matières premières utilisées conduit alors à envisager deux variantes principales, selon les possibilités du catalyseur de conversion à la vapeur du CO (Fig. I.23a et b) :

— **Schéma a :** ce catalyseur ne supporte pas les dérivés soufrés ; il faut donc procéder en premier lieu à une désulfuration jusqu'à une teneur résiduelle en soufre de 0,05 à 0,1 ppm. Ensuite, le gaz traverse en partie l'unité de conversion du CO, puis il est remélangé avec la fraction non traitée et partiellement décarbonaté.

— **Schéma b :** le catalyseur résiste aux composés soufrés. Après conversion partielle du CO, on effectue une désulfuration et une décarbonatation simultanées.

Dans les deux schémas, l'installation d'une garde à soufre (oxyde de zinc par exemple) est recommandée pour protéger le catalyseur de synthèse qui ne tolère pas non plus les produits soufrés.

Avec les procédés actuels d'obtention du méthanol qui opèrent à basse pression (6 à 9.10^6 Pa abs.), il est possible de supprimer le compresseur d'appoint, autrefois indispensable pour introduire le gaz de synthèse dans les conditions opératoires requises.

Parmi les autres variantes technologiques, il existe deux possibilités de refroidissement des effluents à la sortie de l'oxydation partielle ou de la gazéification, c'est-à-dire la génération de vapeur haute pression ou la trempe directe à l'eau ; la seconde ne présente pas d'intérêt dans le cas de la production du méthanol, puisqu'une conversion poussée n'est pas recherchée.

Enfin, la désulfuration devant être totale alors que la décarbonatation n'est que partielle, il est intéressant d'employer un solvant susceptible d'éliminer non seulement le H_2S, mais le COS également, en le faisant d'une manière relativement sélective par rapport au CO_2. Les procédés les mieux adaptés dans ces conditions sont notamment ceux qui emploient des solvants physiques (Selexol, Rectisol, etc.)

IV.1.2. Cas des schémas reposant sur le traitement à la vapeur des hydrocarbures

Ils se trouvent de beaucoup simplifiés par rapport à ceux conduisant à la production d'hydrogène haute pureté ou de gaz de synthèse pour ammoniac ; en effet, la conversion du CO, la décarbonatation et la méthanation sont supprimées. Par contre, un compresseur d'appoint est dans ce cas nécessaire.

Ainsi que l'indique la figure I.24, l'unité se réduit à deux sections importantes :

— Le **prétraitement de la charge** destiné à éliminer les traces de produits soufrés ou d'autres impuretés nuisibles au catalyseur de synthèse telles que le chlore.

— Le four de **reformage à la vapeur** avec ses installations annexes de récupération de chaleur sur les fumées.

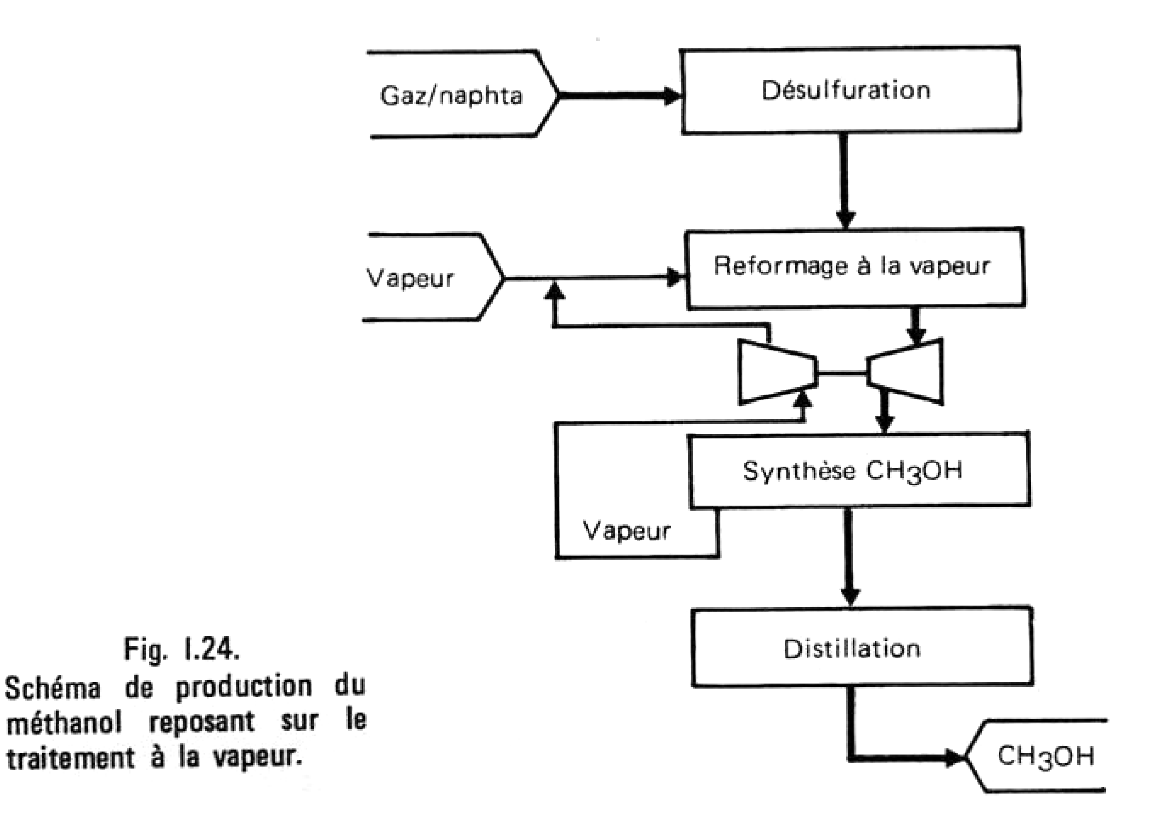


Fig. I.24.
Schéma de production du méthanol reposant sur le traitement à la vapeur.

Une telle simplification des schémas est liée au fonctionnement même du reformage qui, comme le montre le tableau I.23, conduit pour le méthane à un rapport hydrogène/carbone compris le plus souvent entre 3 et 4 suivant la composition en CO et CO_2 de l'effluent, alors que la valeur recherchée doit se situer entre 2 et 3.

Tableau I.23

Variations du rapport H_2O/CH_4 dans le traitement à la vapeur

T (° C)	650	700	800	850	990
1. H_2O/CH_4 = 1 H_2/CO	4,66	4,0	3,07	3,0	3,0
2. H_2O/CH_4 = 1,5 H_2/CO	5,75	4,63	3,96	3,7	3,7
3. H_2O/CH_4 = 2 H_2/CO	6,9	5	4,7	4,54	4,48
4. H_2O/CH_4 = 3,5 H_2/CO	–	–	–	–	10,25

Le gaz obtenu à partir du méthane est donc soit trop riche en hydrogène, soit déficitaire en carbone. On peut y remédier en pratiquant :

– Soit une purge, qui se traduit alors par une déperdition énergétique liée en particulier à la séparation et à la compression de l'hydrogène excédentaire.

– Soit une addition de CO_2, provenant par exemple d'une unité de décarbonatation associée à une production d'ammoniac, ou encore récupéré sur les fumées du four de reformage. Cette addition peut s'effectuer en amont ou en aval du traitement à la vapeur ; la première solution est a priori plus intéressante, puisqu'une partie du CO_2 est alors convertie en CO et qu'en cas de défaut temporaire de gaz carbonique d'appoint, la composition du gaz reformé varie peu.

Le méthane non converti présent dans l'effluent du reformage se comporte dans la suite des opérations comme un diluant inerte. Pour éviter son accumulation dans le recyclage, qui constitue la «boucle de synthèse» du méthanol, il sera nécessaire de prévoir une purge.

Le déficit en carbone constaté dans le traitement à la vapeur du méthane n'apparaît pas lorsqu'il s'agit de transformer du naphta.

Dans les procédés autothermiques utilisant du fuel comme charge, on dispose de quantités suffisantes de gaz carbonique excédentaire au sein même de l'installation ; il est alors recyclé à partir de l'unité de lavage.

IV.2. LES ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE LA SYNTHESE DU METHANOL

Les deux principales réactions intervenant dans la synthèse du méthanol, c'est-à-dire :

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH \quad (1) \qquad \Delta H^o_{298} = -90{,}8 \text{ kJ/mol}$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftarrows CH_3OH + H_2O \quad (2) \qquad \Delta H^o_{298} = -49{,}5 \text{ kJ/mol}$$

sont exothermiques et endentropiques.

La seconde peut être considérée comme la résultante de la transformation 1 et de la réaction inverse de la conversion à la vapeur de l'oxyde de carbone :

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O \quad (3) \qquad \Delta H^o_{298} = +41{,}3 \text{ kJ/mol}$$

de sorte que la réaction 1 constitue l'étape fondamentale, pour laquelle on a :

$$\Delta H^o_{T\,(J)} = -74\,653 - 63{,}98\,T + 32{,}61\,T^2 + 8{,}53.10^{-6}\,T^3 - 7{,}77.10^{-9}\,T^4 \quad (*)$$

Pour calculer, ainsi que le montre la figure I.25, la production de méthanol à l'équilibre thermodynamique, selon les conditions de température et de pression, on peut faire appel aux expressions de la constante d'équilibre K_p en fonction de ces paramètres, c'est-à-dire :

– A des relations telles que :

$$\mathrm{Log_n}\, K_{p(1)} = \frac{8\,980}{T} - 7{,}697\ \mathrm{Log_n}\, T + 22{,}697 + 3{,}922.10^{-3}\, T + 0{,}514.10^{-6}\, T^2 \quad (*)$$

et :

$$\mathrm{Log_n}\, K_{p(3)} = \frac{4\,764}{T} - 1{,}945\ \mathrm{Log_n}\, T + 5{,}102 + 5{,}630.10^{-3}\, T - 2{,}170.10^{-6}\, T^2 \quad (*)$$

– A la définition même de cette constante, soit :

$$K_{p\,(1)} = \left(\frac{N_{CH_3OH} \cdot N_T^2}{N_{CO} \cdot N_{H_2}^2 \cdot P^2}\right)\left(\frac{\gamma_{CH_3OH}}{\gamma_{CO} \cdot \gamma_{H_2}^2}\right)$$

et :

$$K_{p(3)} = \left(\frac{N_{CO} \cdot N_{H_2O}}{N_{CO_2} \cdot N_{H_2}}\right)\left(\frac{\gamma_{CO} \cdot \gamma_{H_2O}}{\gamma_{CO_2} \cdot \gamma_{H_2}}\right)$$

avec :

N_i moles kg de produit i dans le mélange

N_T nombre total de moles kg

γ_i coefficient d'activité ou de fugacité du produit i.

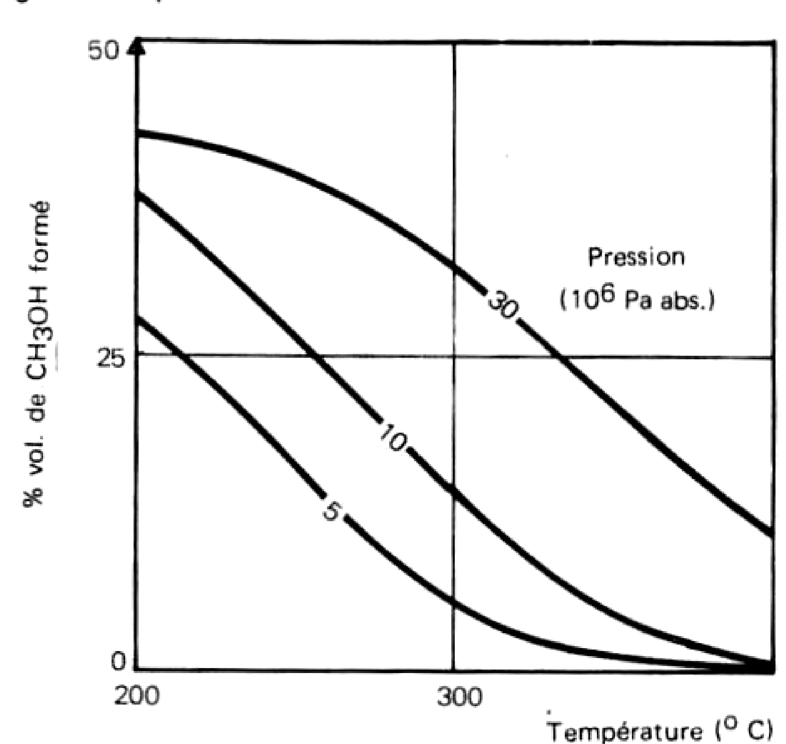


Fig. I.25.
Equilibre de la synthèse du méthanol à partir d'un gaz reformé issu du traitement à la vapeur de méthane.

(*) D'après P. Boucot (I.F.P.)

IV.3. LES ASPECTS CINETIQUES DE LA SYNTHESE DU METHANOL

On peut également, d'une manière plus pratique, pour concrétiser la conversion simultanée du CO et du CO_2 en méthanol, introduire la notion de **rendement carbone,** défini de la façon suivante :

$$\text{Rendement carbone (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles de méthanol produit}}{\text{Nombre de moles de } (CO + CO_2) \text{ dans le gaz de synthèse}} \, . \, 100$$

On établit alors des corrélations expérimentales, telles que celles des figures I.26 et I.27 qui fournissent, dans le cas d'effluents issus de reformage à la vapeur :

- Pour une charge de méthane, la pseudo-température d'équilibre permettant à une pression déterminée d'atteindre un rendement carboné donné.
- L'influence de la nature de la charge (méthane ou naphta) sur la pression à exercer pour obtenir ce même rendement.

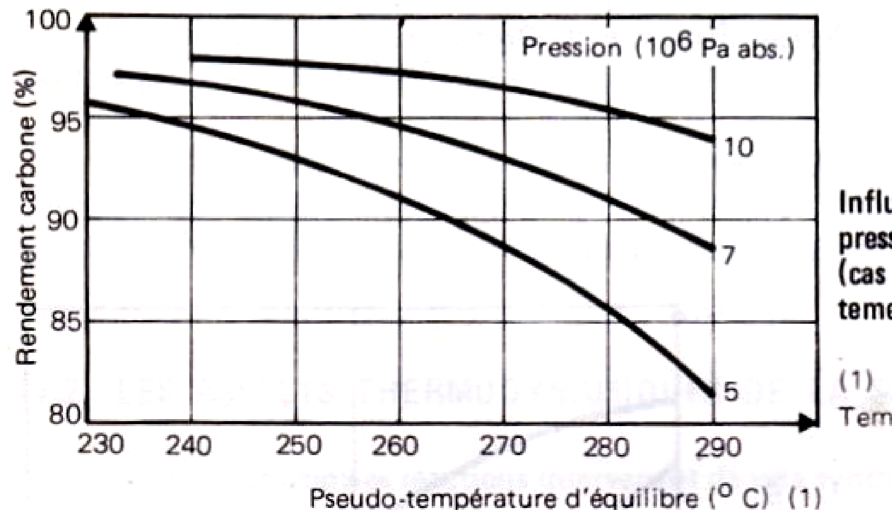


Fig. I.26.
Influence de la température et de la pression sur le rendement carbone (cas d'un gaz reformé issu du traitement à la vapeur).

(1) Pseudo-température = Température de réaction – approche à l'équilibre.

Les gains en sélectivité sont directement liés au niveau de température pratiqué. En effet, les réactions secondaires les plus importantes sont :

- La réaction du gaz carbonique résiduaire avec l'hydrogène :

$$CO_2 + 3\,H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$$

- La méthanation :

$$CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

- La formation d'éther méthylique :

$$2\,CH_3OH \rightarrow CH_3 - O - CH_3 + H_2O$$

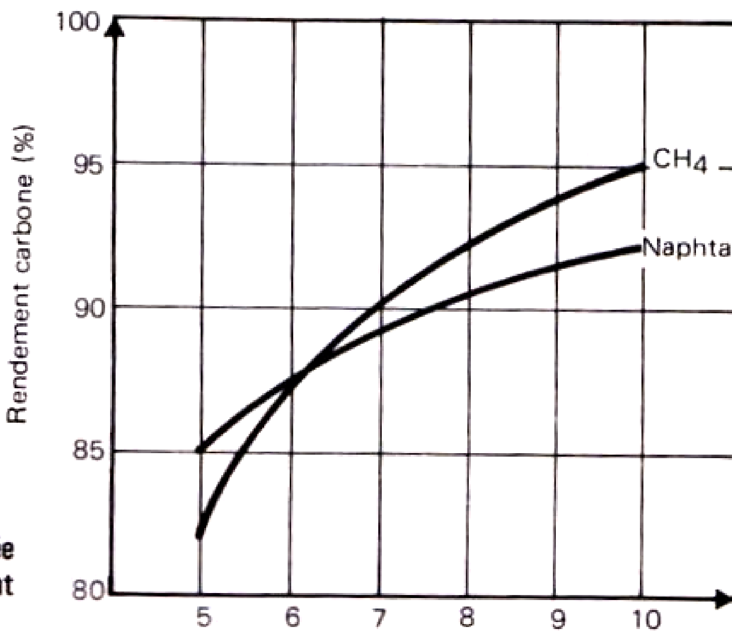


Fig. I.27.
Influence de la nature de la charge, traitée par reformage à la vapeur, sur le rendement carbone.

Or, on limite les deux premières transformations d'une part en diminuant la teneur en CO_2 du gaz de synthèse utilisé, d'autre part et surtout en limitant la température de réaction à 400° C ; au-dessous de ce niveau, la vitesse de la méthanation reste faible, voire négligeable, sur les catalyseurs employés.

L'équation cinétique qui traduit les résultats de la conversion du CO en méthanol est due à Natta ; elle s'écrit :

$$v = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2 - \dfrac{P_{CH_3OH}}{K_p}}{(A + B.P_{CO} + C.P_{H_2} + D.P_{CH_3OH})^3}$$

où A, B, C et D sont des constantes qui dépendent du catalyseur utilisé ; le calcul des pressions figurant dans cette expression doit tenir compte des activités.

L'étude de cette équation montre que, comme dans le cas de la synthèse de l'ammoniac, la vitesse de transformation maximale en tout point du réacteur ne peut être réalisée qu'en établissant un gradient de température. Elle doit être complétée par l'examen de la cinétique relative à la réaction inverse de conversion du CO à la vapeur d'eau. Les modèles qu'il est possible d'établir à partir des résultats expérimentaux publiés (1) montrent qu'avec les catalyseurs à base d'oxyde de cuivre, sous 5.10^6 Pa abs., l'approche à l'équilibre susceptible d'être atteinte est de l'ordre de 12° C pour la transformation du CO et de 7° C pour la conversion du CO_2.

---

(1) P. Boucot, I.F.P.

Il résulte de ces divers calculs que la production de méthanol est favorisée par :

- L'**augmentation de pression.**
- La **diminution de température.**
- L'**accroissement du rapport CO/CO_2** dans le gaz de synthèse.
- L'**élévation du contenu en hydrogène de la charge reformée,** tout au moins pour des pressions supérieures à 6.10^6 Pa abs.

La recherche des basses températures se traduit par un ralentissement des vitesses de réaction et, par suite, une mauvaise approche à l'équilibre thermodynamique. Pour pallier ces inconvénients, on doit recourir à l'emploi d'activateurs.

Il existe au plan industriel deux types principaux de **catalyseurs** :

– Les systèmes **zinc-chrome** qui, jusqu'à la fin de la décennie 60, ont assuré la quasi-totalité de la production du méthanol. Constitués de mélanges homogènes d'oxydes de chrome et de zinc, ils ont été par la suite supplantés par les catalyseurs à base de cuivre. La raison en incombe à leur faible activité relative qui nécessite d'opérer entre **300 et 400° C** ; or, à un tel niveau de température, il faut, pour atteindre des taux de conversion raisonnables, travailler sous une pression de l'ordre de **30 à 35.10^6 Pa abs.,** ce qui est énergétiquement et économiquement coûteux.

– Les systèmes à base de **cuivre,** connus depuis longtemps pour leurs performances, mais à l'origine très sensibles à certains poisons, en particulier aux dérivés soufrés et halogénés. L'amélioration de la résistance de ces catalyseurs et la production de gaz de synthèse exempts d'impuretés ont permis leur industrialisation. Il est ainsi possible d'obtenir des performances comparables ou supérieures, dans la mesure notamment où leur meilleure sélectivité diminue la quantité de sous-produits, à celles qu'autorisent les systèmes zinc-chrome, en opérant entre **240 et 270° C,** sous seulement **5 à 10.10^6 Pa abs.,** avec des V.V.H. (vapeur) de l'ordre de 10 000 à 15 000 h^{-1} (TPN) et des durées de vie supérieures à 3 ans. Cette amélioration décisive s'est faite à l'initiative d'I.C.I.

IV.4. LES PROCEDES

L'existence de deux générations de catalyseurs à l'échelle industrielle a corrélativement contribué au développement de deux principaux types de procédés :

– Les plus anciens opèrent sous pression élevée, entre 30 et 35.10^6 Pa abs., à des températures de 350 à 400° C, dans des réacteurs qui sont :

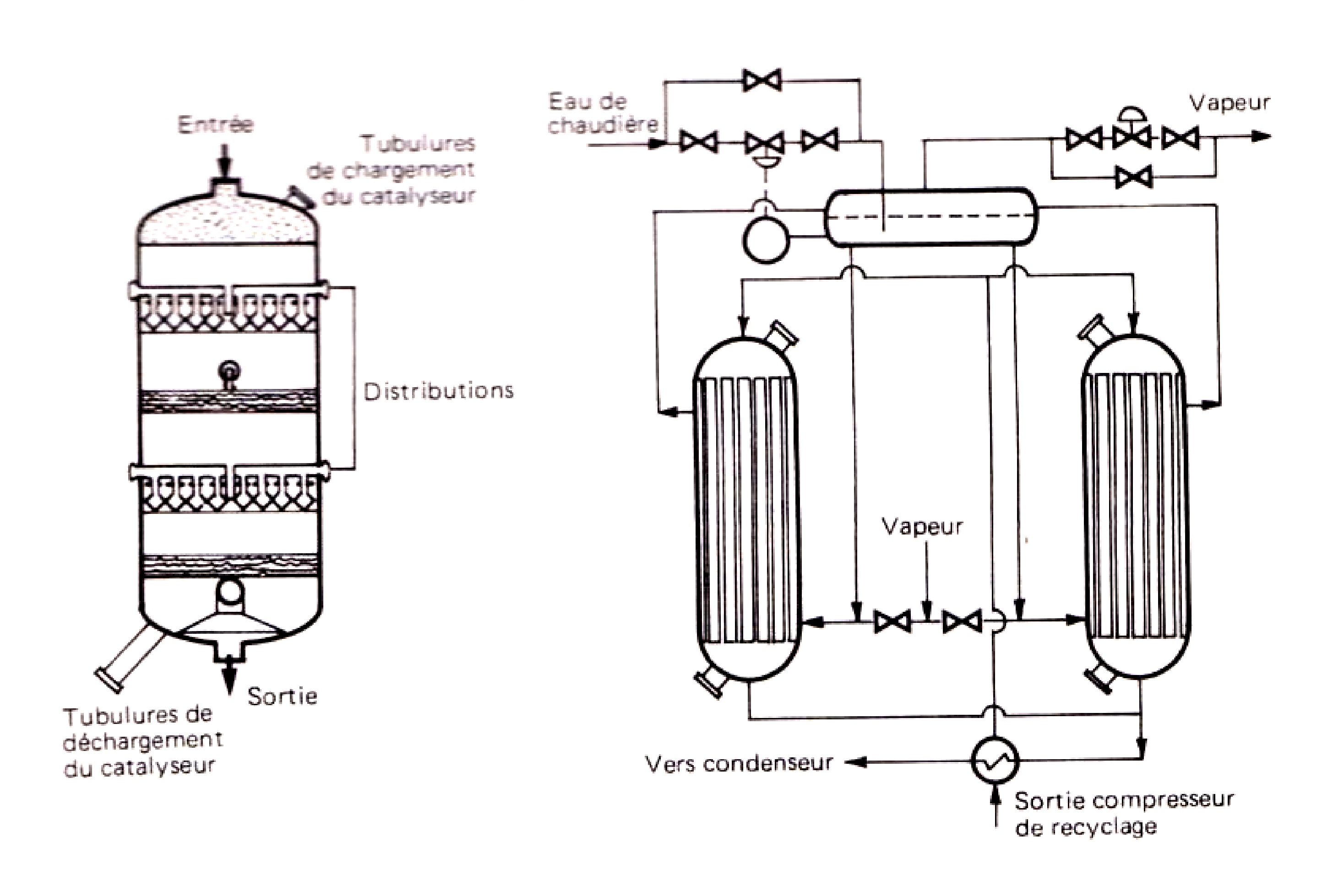
. Soit isothermes, c'est-à-dire à tubes de catalyseurs, refroidis extérieurement par une circulation de gaz ou, plus généralement, de fluide caloporteur.

. Soit adiabatiques, c'est-à-dire à lits catalytiques superposés, avec refroidissement intermédiaire par injection d'un fluide de trempe.

Il s'agit notamment des technologies industrialisées par Chemical Construction (Chemico), Commercial Solvents, Foster Wheeler-Casale, Girdler, I.C.I., Inventa-Vulcan, Lummus, Montecatini, Badger, B.A.S.F., Haldor-Topsøe, Hoechst-Uhde, Humphrey et Glasgow, Hydrocarbon Research, Kellog, Kuhlmann, Pritchard, Power Gas, S.I.R., Stone et Webster, Sumitomo, etc.

– Les plus récents opèrent à basse pression, de préférence entre 5 et 10.10^6 Pa abs., et à des températures de 240 à 270° C, dans des réacteurs verticaux dont la conception varie selon la société. Les principales technologies industrielles actuelles sont celles des bailleurs de licence suivants :

. I.C.I. : commercialisé depuis 1970, ce procédé est le plus répandu puisqu'il représente près de 50 % des capacités de production de méthanol existant en 1982 dans le monde, et 70 % des projets en cours. A lit de catalyseur unique, refroidi par injection de gaz de trempe au moyen de distributeurs en forme de losanges et à flux axial, ce type de réacteur adiabatique est susceptible d'être extrapolé directement jusqu'à des productions unitaires de 3 000 t/j (Fig. I.28 a).



a. Réacteur I.C.I.

b. Réacteur Lurgi.

Fig. I.28. Production de méthanol. Réacteurs types.

. Lurgi : le réacteur isotherme est à tubes de catalyseur et circulation d'eau de chaudière côté calandre, assurant l'obtention de vapeur haute pression (Fig. I.28 b).

. Ammonia-Casale : le réacteur est à lits multiples de catalyseur, avec refroidissement intermédiaire par échange gaz-gaz et à écoulement à la fois axial et radial avec faibles pertes de charge. Il serait susceptible d'être extrapolé directement jusqu'à des capacités unitaires de production de 5 000 t/j.

. Topsøe : le réacteur est à écoulement radial au travers de trois lits concentriques de catalyseur disposés dans des récipients distincts ; l'échange de chaleur est extérieur.

. Mitsubishi, etc.

D'une manière générale, ce type de procédés assure les conversions suivantes :

	Conversion (%)	
	Par passe	Globale
CO	45–60	90–97
CO_2	20–40	80–92

La figure I.29 présente le schéma de principe de la section de synthèse et de purification du méthanol obtenu selon la technologie I.C.I.

Suivant qu'il est issu à l'origine du reformage à la vapeur ou de l'oxydation partielle, le gaz produit passe ou non dans un compresseur d'appoint à double corps, puis est mélangé au gaz de recyclage. L'ensemble est alors repris dans un circulateur constitué d'un compresseur centrifuge à corps unique, entraîné comme le précédent s'il y a lieu par une turbine à vapeur à contre-pression. A la sortie, le gaz sous pression est préchauffé par échange thermique avec l'effluent du réacteur, puis divisé en deux flux :

– Le premier (environ 40 %) assure l'alimentation du réacteur après avoir subi un préchauffage complémentaire également par croisement avec les produits formés.

– Le second (60 %) sert de fluide de trempe, injecté à divers niveaux du réacteur afin de permettre un contrôle efficace de la température.

En sortie de zone réactionnelle, le flux gazeux obtenu est refroidi tout d'abord par chauffage de la charge et de l'eau nécessaire aux générateurs de vapeur haute pression, puis par passage dans un aéroréfrigérant où se condensent le méthanol et l'eau ; la séparation gaz-liquide est alors réalisée dans un ballon vertical, opérant sous pression. La fraction gazeuse est pour l'essentiel recyclée ; une purge permet de maintenir à un taux convenable la teneur en inerte dans la boucle réactionnelle. Le méthanol brut est

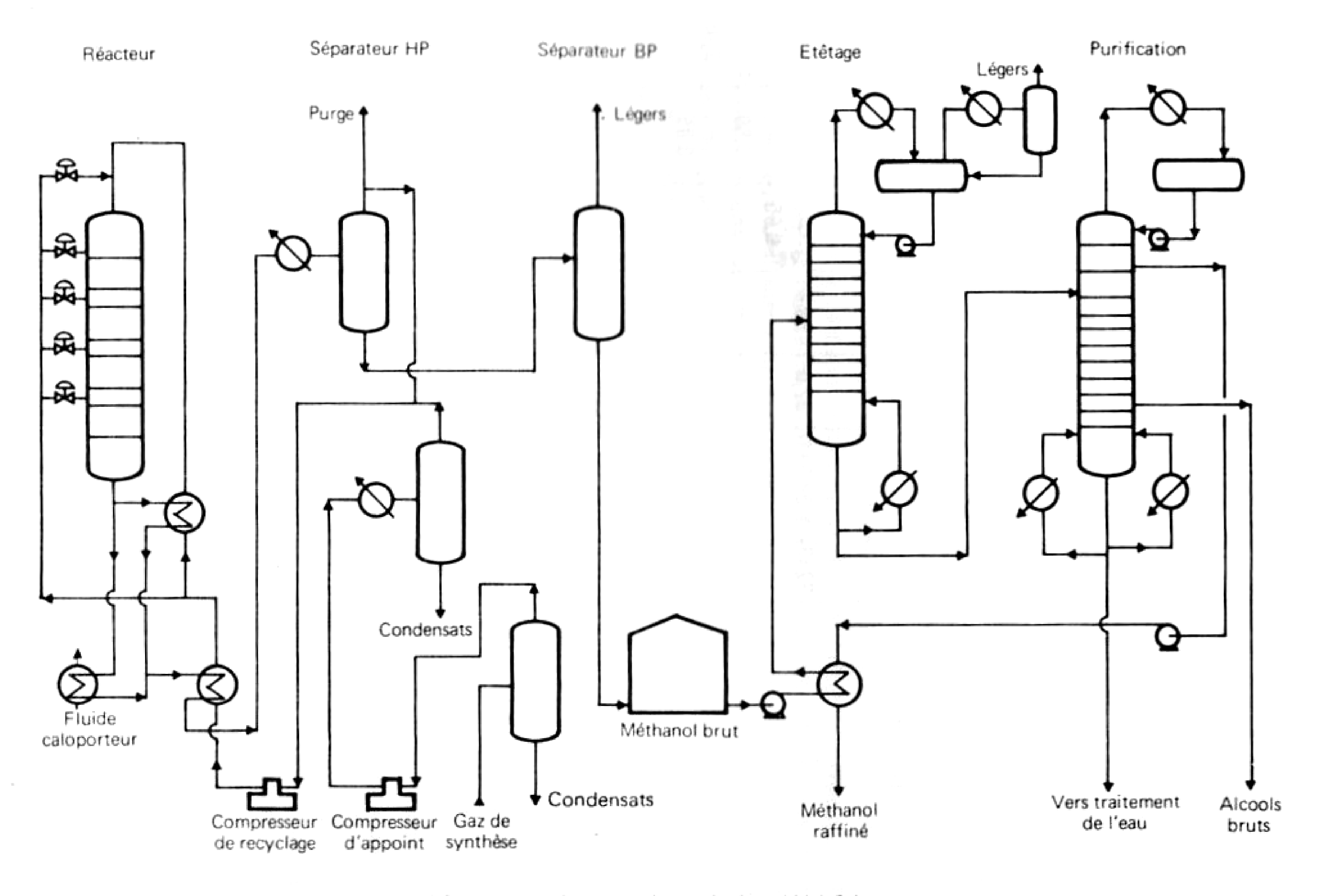


Fig. I.29. Production de méthanol. Procédé I.C.I.

Tableau I.24

Production de méthanol. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Matière première	Gaz naturel				Naphta	Résidus sous vide	Charbon
Technologie type	I.C.I.			Lurgi	–	Texaco	Koppers Totzek
Appoint de CO_2	Non	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
Capacité de production (t/j)	1 000	1 800	1 800	1 800	500	1 800	1 800
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	430	730 (1)	680	770	250	1 250	1 600 (2)
Consommations par tonne de méthanol :							
Matières premières :							
Gaz naturel (10^6 kJ)	32 (3) à 33,5 (4)		32,0	33,5	–	–	–
Naphta (t)	–		–	–	0,55	–	–
Résidus (t)	–		–	–	–	0,90	–
Charbon (t)	–		–	–	–	–	2,05
Oxygène (t)	–		–	–	–	0,85	–
Gaz carbonique (t)	–		0,5	–	–	–	–
Sous-produits :							
Soufre (kg)	–		–	–	–	30	30
Utilités :							
Vapeur (t)	ε		0,12	(–) 0,5	0,8	–	4,5
Combustible (10^6 kJ)	–		–	–	15	–	17
Electricité (kWh)	65		55	60	35	55	270
Eau de refroidissement (m^3)	90		190	155	245	2	340
Eau de procédé (m^3)	2		1	3	1	1	6
Catalyseurs et produits chimiques (FF)	12		12	12	15	8	15
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	7		7	7	7	15	20

(1) Reformage à la vapeur 43 %
Compression 12 %
Synthèse du méthanol 36 %
Purification 9 %
Total 100 %

(3) Procédé amélioré.

(4) Dont 30,5.10^6 kJ environ comme charge.

(2) Stockage et préparation du charbon 3 %
Gazéification 35 %
Conversion à la vapeur 5 %
Séparation des gaz acides 13 %
Synthèse du méthanol et purification 13 %
Distillation de l'air 29 %
Traitement antipollution 2 %
Total 100 %

dégazé par détente puis distillé. Il contient en effet de 17 à 23 % poids d'eau, 0,4 % d'impuretés (éther diméthylique, formiate de méthyle, éthanol, propanol, butanols, etc.) et doit de ce fait être purifié dans un ensemble de deux colonnes pour répondre aux spécifications commerciales du méthanol pour usages chimiques (10 ppm d'éthanol pour la qualité A.A). La première est un étêtage permettant d'éliminer les constituants légers (gaz, éthers, cétones, etc.) ; la seconde assure les séparations suivantes :

. En tête, le méthanol purifié, soutiré sous section de pasteurisation.
. Latéralement, les alcools plus lourds.
. En fond, l'eau.

Remarques :

L'utilisation du méthanol en tant que carburant nécessite, pour des problèmes de démixtion en présence d'eau et de formation de tampons de vapeur nuisibles au bon fonctionnement des moteurs, l'adjonction de composés oxygénés de poids moléculaires plus élevés (alcools supérieurs à l'éthanol notamment). Il y a intérêt, pour une telle application, à maintenir dans le méthanol produit certaines impuretés ou même à faciliter leur formation. On peut ainsi soit simplifier le schéma de purification en regroupant étêtage et rectification en une seule opération, soit accroître la teneur en homologues supérieurs du méthanol en pratiquant la transformation dans un même réacteur (Lurgi, Vulcan, etc.) ou dans des équipements différents, de façon à mieux contrôler l'évolution du milieu réactionnel (I.F.P., Snam Progetti, etc.).

Des développements récents visent à fabriquer le méthanol en phase liquide ou mixte. C'est le cas en particulier des technologies étudiées par Aker, Chem. Systems, I.F.P., etc.

IV.5. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau I.24 rassemble les informations économiques disponibles sur la production de méthanol à partir de charges variées et selon divers procédés.

IV.6. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau I.25 présente les spécifications commerciales moyennes du méthanol chimique.

Le tableau I.26 fournit pour sa part les applications du méthanol en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon en 1981, ainsi que les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques.

Tableau I.25

Spécifications commerciales moyennes du méthanol pour la chimie

Qualité	A	AA
Méthanol (% pds) mini.	99,85	99,85
Densité 20/20° C	792,8	792,8
Acétone et aldéhydes (ppm) maxi.	30	30
Acétone (ppm) maxi.	–	20
Ethanol (ppm) maxi.	–	10
Acide acétique (acides) (ppm) maxi.	30	30
H_2O (ppm) maxi.	1 500	1 000
Intervalle de distillation sous $1{,}013.10^5$ Pa abs.	1° C autour de 64,6° C	1° C autour de 64,4° C
Couleur (échelle Pt-Co) maxi.	5	5
Résidu non volatil (g/100 ml)	0,001	0,001
Test au permanganate à 17-18° C mini.	30	30

Tableau I.26

Production et consommation de méthanol en 1981

Usages chimiques (% produits)	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Formol	50	43	45
Téréphtalate de méthyle	10	5	2
Acide acétique	6	10	23
Solvant	11	9	5
MTBE	10	8	8
Méthacrylate de méthyle	3	4	6
Divers	10	21	11
Total	100	100	100
Production (10^6 t/a)	2,50	3,89	0,9
Capacité (1) (10^6 t/a)	3,60	4,39	1,25
Consommation (10^6 t/a)	3,06	3,42	1,05

(1) La capacité de production des pays à économie planifiée (U.R.S.S. + autres pays d'Europe de l'Est) s'élève à 4 millions de tonnes.

V. LE FORMOL

Le formaldéhyde (F = – 118° C, $E_{1,013}$ = – 19° C, d_4^{-20} = 0,8153) est normalement gazeux ; il est commercialisé principalement en solutions aqueuses de formaline contenant de 37 à 60 % poids de produit pur. Celles-ci ont tendance à polymériser, et d'autant plus facilement qu'elles sont plus concentrées ; aussi, lorsqu'elles ne trouvent pas d'emploi immédiat, doivent-elles être stabilisées par l'addition de méthanol (7 à 15 % poids). Le formol est par ailleurs vendu, pour une faible part, sous forme de polymères solides (paraldéhyde, trioxane).

Les procédés d'obtention du formaldéhyde peuvent être classés en deux catégories :

- L'oxydation d'hydrocarbures paraffiniques.
- L'oxydation du méthanol, à laquelle on peut adjoindre celle d'un des sous-produits de sa fabrication : l'éther diméthylique.

V.1. L'OXYDATION DIRECTE DES HYDROCARBURES

Une faible partie du formol produit industriellement provient de l'oxydation directe des hydrocarbures dont il n'est qu'un sous-produit (Celanese Corp., voir chapitre VIII, paragraphe I.3).

Il n'existe pas encore actuellement de procédés spécifiques de la fabrication du formol, à l'échelle commerciale, à partir de gaz naturel. Certains travaux ont fait l'objet de développement pilote (procédés allemands : Gute Hoffnungshutte et Hibernia).

V.2. L'OXYDATION DU METHANOL

Dans son principe, cette opération consiste à faire passer, aux environs de la pression atmosphérique, un mélange air-vapeur de méthanol sur un lit catalytique et à absorber le produit dans l'eau. Il existe pour ce faire deux voies principales qui, se différenciant essentiellement par la nature du catalyseur employé, conduisent soit à une **déshydrogénation associée à une oxydation partielle,** soit à une **oxydation.** Au cours du temps, de nombreuses variantes se sont développées autour de ces deux situations de base.

V.2.1. Les caractéristiques des réactions

V.2.1.1. Les réactions impliquées

Les principales réactions mises en œuvre sont les suivantes :

– Pour l'**oxydation partielle associée à la déshydrogénation :**

$$CH_3OH \rightleftarrows HCHO + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = +85 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

La présence d'air entraîne la combustion d'une fraction de l'hydrogène :

$$H_2 + 1/2\, O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -243 \text{ kJ/mol}$$

Au total, il se produit partiellement la réaction d'oxydation :

$$CH_3OH + 1/2\, O_2 \rightarrow HCHO + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -156 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

Les conversions à l'équilibre de la transformation 1 sont de 50 % à 400° C, 90 % à 500° C et 99 % à 700° C. Il faut donc opérer vers 600° C pour obtenir des conversions par passe élevées.

– Pour l'**oxydation seule :**

$$CH_3OH + 1/2\, O_2 \rightarrow HCHO + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -156 \text{ kJ/mol}$$

Cette réaction fortement exothermique est complète. Elle peut être réalisée à la température optimale pour assurer une haute sélectivité et une conversion élevée.

– Au cours de ces deux transformations principales, diverses réactions parasites de combustion complète du méthanol et du formol prennent naissance et viennent réduire le rendement global de l'opération.

V.2.1.2. La composition de la charge

Comme le mélange air-méthanol est inflammable dans un domaine de concentrations en méthanol comprises entre 6–25 et 9–37 % volume selon la température et la pression, on peut opérer de deux façons :

– Soit au-dessus de la limite supérieure, c'est-à-dire avec un excès de méthanol ou un défaut d'air. C'est le cas des procédés d'oxydation partielle.

– Soit au-dessous de la limite inférieure, c'est-à-dire avec un excès d'air ou d'oxygène. C'est alors le cas des procédés d'oxydation seule pour lesquels la charge contient de 8 à 9 % volume de méthanol.

Le fait de travailler avec un excès d'alcool suppose sa séparation ultérieure et son recyclage. Cette attitude n'offre d'intérêt que si la conversion par passe du méthanol reste limitée. Or, les variantes industrielles les plus récentes assurent des niveaux de transformation élevés, en employant des systèmes catalytiques susceptibles de supporter de plus hautes températures opératoires. Dans ces conditions, pour dépasser la limite supérieure d'inflammabilité, on a recours à des constituants réputés inertes qui peuvent être de la vapeur d'eau ou des gaz tels que l'azote. L'injection d'eau a le mérite d'améliorer la durée de vie et les performances du catalyseur en absorbant notamment une partie de la chaleur de réaction, mais elle est énergétiquement coûteuse lors de la vaporisation ; l'optimum est en effet atteint par un rapport méthanol-eau de 1,5 en poids. Celle de gaz inertes procure les mêmes effets mais est moins efficace ; elle peut par contre s'obtenir à moindres frais en recirculant une fraction des produits légers gazeux résiduels provenant notamment de la combustion. Un compromis économique peut être trouvé entre ces deux solutions, comme le propose par exemple B.A.S.F. qui les pratique simultanément dans son nouveau procédé. Ce type de recirculation des effluents gazeux est employé de façon plus systématique dans les techniques actuelles d'oxydation seule pour accroître la teneur en méthanol du milieu réactionnel et diminuer ainsi les débits traités.

V.2.1.3. Les catalyseurs

– *L'oxydation partielle*

Le **catalyseur à base d'argent** se présente sous forme de toile métallique ou de cristaux déposés ou non sur un support ; il peut aussi être utilisé sous ces deux formes simultanément.

D'autres métaux tels que le cuivre ou le platine, employé à l'origine par Hofmann en 1868, catalysent également la transformation, mais ne sont pas utilisés industriellement.

La déshydrogénation intervient pour 45 % environ dans l'obtention du formol et l'oxydation pour 55 %. L'oxygène, qui brûle l'hydrogène au fur et à mesure de sa formation, maintient l'activité du catalyseur et déplace dans un sens favorable l'équilibre de la réaction ; on peut ainsi opérer à température plus basse, la combustion de l'hydrogène fournissant la chaleur nécessaire au maintien du niveau thermique.

Ces systèmes catalytiques, opérant avec défaut d'air et mis au point initialement par Selden, Du Pont de Nemours, B.A.S.F., etc., ont donné lieu à trois générations de procédés :

– Les prèmiers, utilisant des fils ou des toiles d'argent avec un excès de méthanol à une température de 400 à 550° C, pour lesquels la conversion par passe va de 60 à 80 % au mieux.

– Les seconds, assurant une conversion par passe de 75 à 85 % en présence de toiles ou de cristaux d'argent, à une température de 600 à 650° C.

– Les plus récents, opérant entre 680 et 720° C sur un lit multicouches de faible épaisseur de cristaux d'argent, avec des conversions par passe de plus de 95 % qui évitent la séparation du méthanol non transformé et son recyclage. La sélectivité atteint 90 % mole, ce qui, allié à l'absence de distillation au cours de laquelle l'oxydation du formol peut se poursuivre, permet d'obtenir un contenu en acide formique dans le produit final de l'ordre de 100 ppm, nettement inférieur aux spécifications commerciales (300 ppm). La durée de vie du catalyseur est d'environ 4 mois.

Le rendement molaire global des procédés employant l'argent se situe entre 85 et 91 %.

– *L'oxydation seule*

Les catalyseurs utilisés dans ce cas sont à base de **molybdate de fer dopés ou non.** Les dopes proposés ont essentiellement pour buts d'augmenter l'activité et/ou la sélectivité, d'améliorer la résistance à l'écrasement ou à l'attrition, c'est-à-dire d'accroître la durée de vie, de permettre une meilleure évacuation de la chaleur de réaction en évitant les points chauds, de développer éventuellement un dispositif en lit fluidisé. Parmi ces ajouts, on rencontre principalement les composés du vanadium, du chrome, du cobalt, du nickel, du manganèse, etc.

Ces systèmes catalytiques opèrent en général entre 300 et 400° C selon le promoteur utilisé, avec un large excès d'air qui, dans les technologies récentes – comme on l'a vu précédemment – est réduit par recirculation des gaz résiduels. Ils assurent une conversion quasi complète du méthanol, en une seule passe, de l'ordre de 95 à 99 %, avec un rendement molaire global en formol de 90 à 95 %. Bien qu'aucune distillation ne s'impose avec certains d'entre eux, les plus anciens, il se forme de l'acide formique jusqu'à concurrence de 1 000 à 1 200 ppm dans le produit final, qui doit alors être traité par passage sur résines échangeuses d'ions. Les catalyseurs actuels, dont l'activité est accrue, permettent d'abaisser cette teneur à 10 ppm ; dans ce cas, le temps de contact est d'environ 0,1 à 0,3 s. Avec ces systèmes qui, par ailleurs, ont une résistance mécanique améliorée, la durée de vie atteint ou dépasse même 1 an.

V.2.2. Les réalisations industrielles

V.2.2.1. Les schémas de principe

Ils sont sensiblement identiques dans les deux types de procédés, c'est-à-dire qu'ils comprennent :

– La production du mélange air-méthanol, le plus souvent additionné d'eau et éventuellement de gaz résiduels en provenance de l'absorption ultérieure. On l'obtient en effectuant la vaporisation du méthanol par détente ou échange thermique avec l'effluent du réacteur, suivie d'une addition d'air et de gaz de recyclage préalablement comprimé, ou encore par passage de ce mélange à travers l'alcool à température convenable.

– Le dispositif réactionnel. Les vapeurs de charges préchauffées passent dans les réac-eurs qui contiennent le catalyseur. Dans le cas de l'oxydation-déshydrogénation, le réacteur onctionne adiabatiquement et on règle l'opération pour que la réaction globale soit sensi-ılement athermique. De ce fait, aucun système d'échange n'est nécessaire au niveau du réac-eur. Cependant, au-delà de 600° C, le formol se décompose thermiquement en hydrogène t oxyde de carbone ; dès sa formation, il doit donc être trempé dans une chaudière assurant ı production de vapeur basse pression. Dans le cas de l'oxydation, le catalyseur est disposé ans un faisceau de tubes autour desquels circule un fluide caloporteur destiné à maintenir onstante la température de l'opération et utilisé à la production de vapeur moyenne pression.

– L'absorption du formol et sa purification éventuelle. L'effluent des réacteurs cir-ule à contre-courant dans des laveurs à eau qui ont un double but : refroidir les gaz et les ébarrasser du formol et du méthanol non transformé. Par distillation, on sépare, selon le as, le méthanol non converti qui est recyclé et une solution de formol dont la concentra-on peut être ajustée aux normes du demandeur.

V.2.2.2. Les différents procédés

Les procédés utilisant les catalyseurs à l'argent

Les techniques d'oxydation partielle ont été les premières à être industrialisées. Après ·oir été quelque temps surclassées par les procédés au molybdate de fer, elles ont donné lieu ı cours de ces dernières années à diverses améliorations. Parmi les principales, on peut citer :

– Les procédés Bayer, Chemical Construction, Ciba, Du Pont, I.G. Farben, Fischer ndustrialisé par Hoescht-Uhde), Fischer modifié (commercialisé par Borden), Gulf, I.B.I., ambiotte, Léonard (développé par Monsanto), Meissner, Mitsubishi, Mitsui Koatsu, etc.

– Le procédé CdF Chimie (initialement des Usines Chimiques de Mazingarbe), qui :ilise un catalyseur constitué de carborandum recouvert d'argent. L'absorption se fait à)0° C dans une colonne comportant trois étages avec injection d'eau en tête ; l'évacua-ɔn des calories est réalisée par des recyclages appropriés de liquide. La solution aqueuse : formol brute est fractionnée sous vide dans une colonne comportant 60 plateaux. On ɔtient du formol à 45 % poids avec 1 % maximum de méthanol et moins de 500 mg/l acide formique.

– Le procédé B.A.S.F. (Fig. I.30). Il existe en deux versions :

La plus ancienne emploie de l'argent cristallisé supporté ; elle permet de réaliser un bilan thermique équilibré entre le vaporiseur et le dispositif échangeur-réacteur ; elle évite la distillation et le recyclage du méthanol en assurant une conversion par passe suffisante pour qu'on puisse laisser l'alcool résiduel dans la solution de formol. Le rendement global est de 87,5 % mole sur le méthanol introduit, 91 % par rapport à celui transformé [1]. La concentration en formol du produit final peut atteindre 40 à 44 % poids.

La différence provient du méthanol laissé en solution dans le formol.

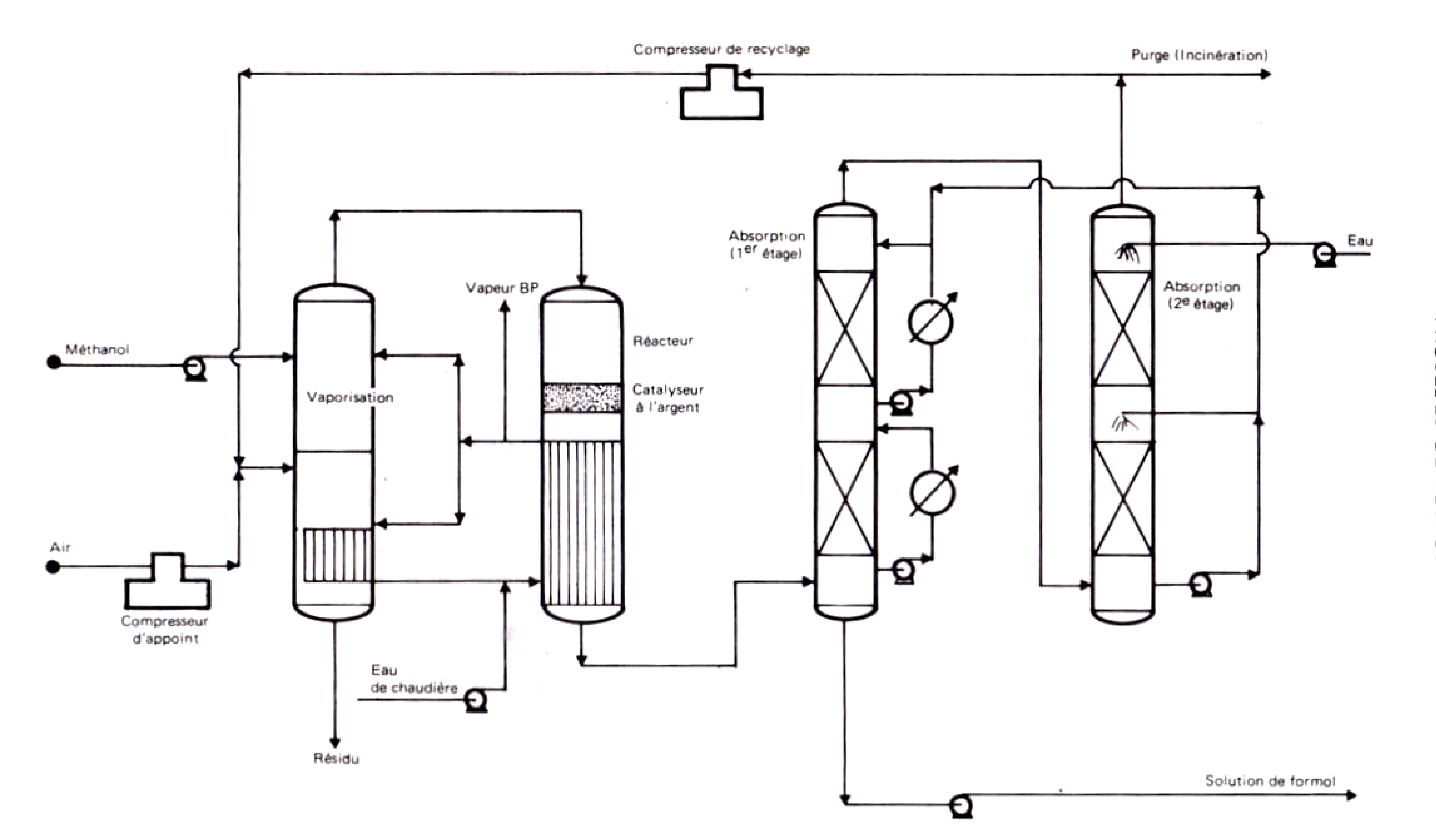


Fig. I.30. Production de formol par catalyse à l'argent. Procédé B.A.S.F. avec recyclage de gaz résiduels.

. La version la plus récente réalise la recirculation des gaz résiduels sur un catalyseur multicouches de cristaux d'argent, à une température plus élevée (680–720° C), ce qui permet une conversion par passe de plus de 98 % et un rendement proche de 90 % mole. L'absorption est conçue pour obtenir des solutions de formaline à 50–55 % poids directement utilisables à la production de colles urée-formol.

– Le procédé I.C.I. Le système catalytique, constitué de cristaux d'argent, forme à l'intérieur du réacteur une couche de 1 cm d'épaisseur et de 1,70 m de diamètre pour une production de 45 000 t/a de formol à 37 % poids. Ce réacteur est aussi monté directement sur le dispositif de récupération des calories de l'effluent du réacteur. La durée de vie du catalyseur est de 8 à 18 mois ; on peut le régénérer sur place. On procède au recyclage du méthanol non transformé.

– Le procédé Degussa. On utilise un excès de méthanol au lieu d'un appoint d'eau dans la charge pour faciliter les transferts de chaleur. La température est de l'ordre de 515 à 550° C dans un réacteur comportant un lit de cristaux d'argent maintenus par des toiles métalliques en argent. La récupération des calories sur l'effluent du réacteur s'effectue immédiatement après. Une distillation assure le recyclage du méthanol en excès et la pureté désirée pour le formol. Le rendement atteint 91 % mole et la durée de vie du catalyseur est de 6 à 8 mois.

2. Les procédés employant les molybdates de fer comme catalyseur

Ce sont principalement :

– Les procédés Formox de Reichhold et Perstorp, ainsi que Perstorp Formaldehyde de Perstorp (Fig. I.31). Comme les autres techniques employant ce type de catalyseur, ils opèrent en réacteur multitubulaire avec une circulation de fluide caloporteur côté calandre qui assure la production de vapeur moyenne pression. Ils comportent la recirculation d'une fraction des gaz résiduels et une absorption permettant d'obtenir des solutions à 60 % poids de formol contenant moins de 1 % de méthanol. Le rendement dépasse 91 % mole, pour une conversion par passe supérieure à 98 %. En matière de catalyse par les oxydes de fer et de molybdène, cette technologie est actuellement la plus répandue.

– Les procédés Fischer-Alder, Hiag-Lurgi, I.F.P.-CdF Chimie, Lummus, Montedison, Nikka-Topsøe, Protex, S.I.R.-Euteco, Union Soviétique, Western, etc. : d'un point de vue technologique, ils ne présentent entre eux et avec les techniques Perstorp que des différences mineures ; ils se distinguent surtout au niveau du catalyseur (composition, mise en œuvre, préparation et performances, notamment la résistance et la durée de vie).

3. Remarques

– Dans les techniques récentes, on cherche à mettre au point un système catalytique apte à être utilisé en lit fluide, ce qui permet une meilleure dispersion des calories au sein du catalyseur et un meilleur contrôle de la sélectivité.

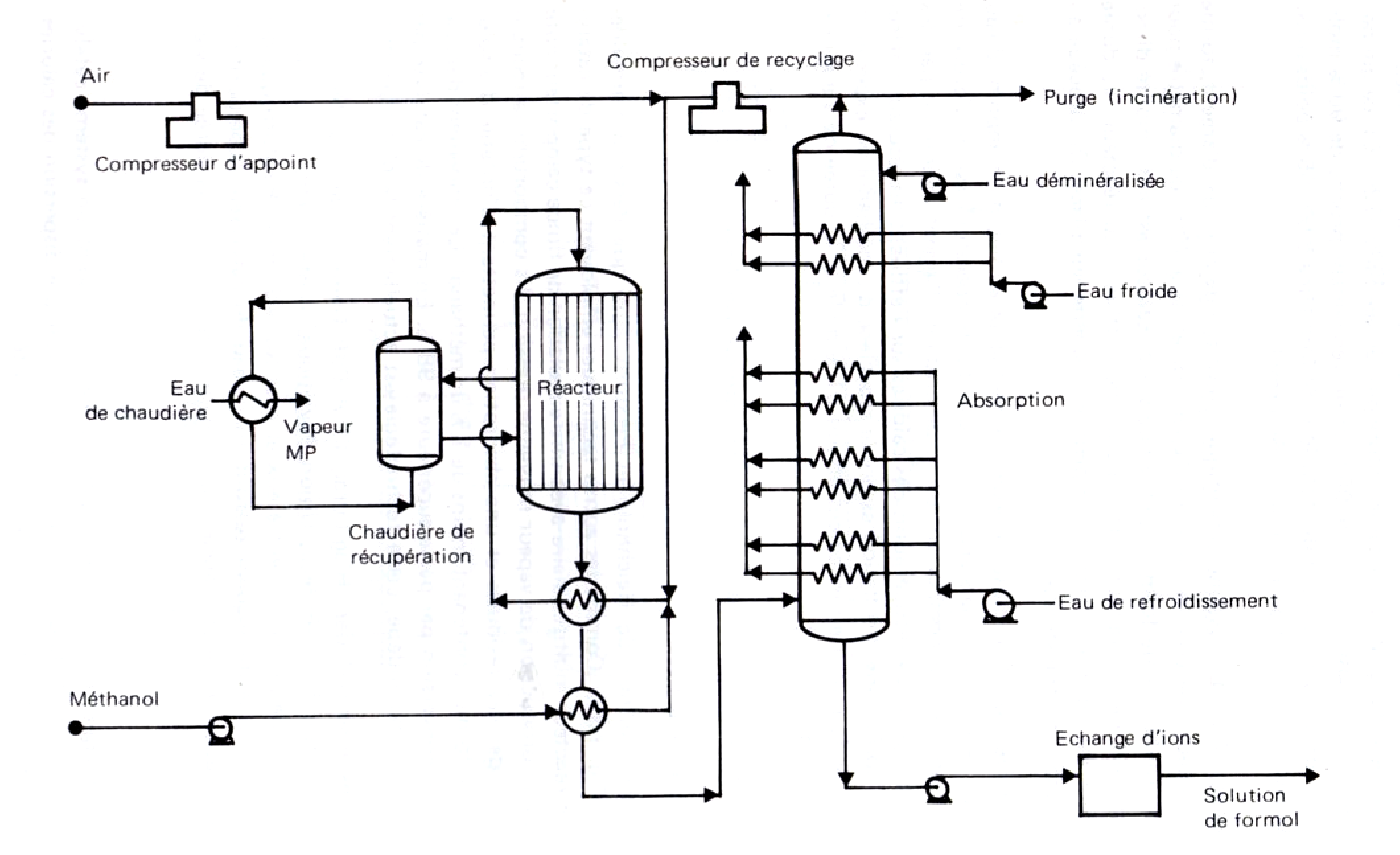


Fig. I.31. Production de formol par catalyse au molybdate de fer. Procédés Reichhold-Perstop.

– L'oxydation de l'éther diméthylique, procédé développé par la société japonaise Akita Petrochemicals, s'apparente aux techniques précédentes. Il repose sur l'oxydation de l'éther diméthylique, qui est un sous-produit de la synthèse du méthanol dans les procédés haute pression :

$$CH_3 - O - CH_3 + O_2 \rightarrow 2HCHO + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -225 \text{ kJ/mol}$$

Le catalyseur est un mélange d'oxydes métalliques disposé en lit fixe dans un réacteur multitubulaire et opérant en phase vapeur. La chaleur de réaction est évacuée par une circulation de sels fondus. La transformation a lieu à 450–500° C, sous $0{,}1.10^6$ Pa abs., à des V.V.H. de 1 000 à 4 000 h^{-1}. La conversion par passe va de 90 à 100 % et le rendement de 70 à 80 % mole. Une unité est en fonctionnement au Japon.

V.3. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau I.27 rassemble les données économiques moyennes relatives aux procédés de fabrication du formol utilisant des catalyseurs soit à l'argent, soit au molybdate de fer. Elles se rapportent aux technologies les plus récentes et à une capacité de 67 500 t/a de formaline à 37 % poids.

Tableau I.27

Production de formol. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)
Capacité de production : 67 500 t/a de formaline à 37 % poids (25 000 t/a de formol à 100 %)

Nature du catalyseur	Argent	Molybdate de fer
Technologie type	B.A.S.F.	Perstorp.
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	30	45
Consommations par tonne de formol à 37 % pds :		
Matières premières :		
Méthanol (t)	0,437	0,425
Utilités :		
Vapeur BP (t)	(–) 0,3	(–) 0,6
Combustible (10^6 kJ)	(–) 1,4	–
Electricité (kWh)	40	80
Eau de refroidissement (m^3)	40	20
Eau de procédé (m^3)	0,5	1,0
Eau de chaudière (m^3)	0,3	0,6
Catalyseur et produits chimiques (FF)	8	14
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	2	2

V.4. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau I.28 donne un aperçu des spécifications commerciales moyennes des solutions de formaline industrielles.

Tableau I.28
Spécifications commerciales moyennes des solutions de formaline

Solutions	Inhibées		Non inhibées			
Formol (% pds)	37	44	37	44	50	56
Méthanol (% pds) maxi.	5–8	6–7	1,8	2,0	2,0	2,0
Couleur (Apha) maxi.	5	5	5	5	5	5
Turbidité (Hellige) maxi.	5	5	5	5	5	5
Acidité (% pds)	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04
Fer (ppm) maxi.	1	0,5	1	1	1	0,75
Résidu non volatil (ppm) maxi.	40	40	40	40	40	40

Le tableau I.29 fait état pour sa part des principaux usages du formol en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon en 1981, ainsi que des productions, capacités et consommations dans ces trois zones géographiques.

Tableau I.29
Production et consommation de formol en 1981

Usages (% produits)	Europe de l'Ouest		Etats-Unis		Japon	
Résines thermodurcissables		68		57		50
Résines urée formol	51		30		35	
Résines phénol formol	10		22		8	
Résines mélamine formol	7		5		7	
Butanediol 1-4		1		7		–
Résines polyacétals		5		8		13
Pentaerythritol		7		8		9
Paraformaldéhyde		–		–		6
Hexaméthylène tétramine		3		5		5
Méthylène diisocyanate (1)		2		3		4
Divers		14		12		13
Total		100		100		100
Production (2) (10^6 t/a)	3,6		2,5		1,1	
Capacité (2) (10^6 t/a)	6,0		4,1		1,7	
Consommation (2) (10^6 t/a)	3,6		2,5		1,1	

(1) Méthylène bis-4,4' phénylisocyanate.

(2) Formol à 37 % pds.

VI. L'UREE

L'urée (F = 132,7^{o} C, d_4^{20} = 1,335) se présente dans les conditions normales sous la forme d'un solide qui se décompose avant d'atteindre son point d'ébullition et dont la synthèse industrielle est réalisée par réaction de l'ammoniac avec le gaz carbonique. C'est un intermédiaire de première importance pour la fabrication d'engrais.

VI.1. LES CARACTERISTIQUES DES PROCEDES

VI.1.1. Les réactions

La fabrication de l'urée passe par l'intermédiaire du **carbamate d'ammonium** qui, par déshydratation, donne l'urée. Les principales réactions sont donc les suivantes :

$$2\,NH_{3(g)} + CO_{2(g)} \rightleftarrows NH_2 - COONH_{4(l)} \qquad \Delta H^{o}_{298} = -151 \text{ kJ/mol}$$

$$NH_2 - COONH_{4(l)} \rightleftarrows NH_2 - CO - NH_{2(l)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^{o}_{298} = 32 \text{ kJ/mol}$$

La première transformation est exothermique et endentropique. La seconde est endothermique et exentropique. Toutes deux sont équilibrées et on ne peut obtenir, dans les conditions opératoires :
- Une conversion totale des réactifs (NH_3 et CO_2).
- Une disparition complète du produit intermédiaire, le carbamate d'ammonium.

Cette situation, due aux caractéristiques thermodynamiques des réactifs et des produits, est encore aggravée par le fait que la réaction de transformation du carbamate en urée est beaucoup plus lente que sa formation. C'est pourquoi il est nécessaire d'opérer en deux étapes :

— Dans la première, on obtient un effluent constitué d'urée (40 à 60 % poids), de carbamate d'ammonium, d'ammoniac et de gaz carbonique non convertis.

— Dans la seconde, on élimine le carbamate d'ammonium en le décomposant suivant l'inverse de la réaction de formation, régénérant ainsi les réactifs de départ.

Il faut ajouter par ailleurs que la solution de carbamate d'ammonium, issue de la première étape, est un mélange extrêmement corrosif qu'il vaut mieux éviter de trop véhiculer.

Comme principale réaction secondaire, il se forme du biuret, surtout au cours de la récupération et de la purification de l'urée, lorsque l'effluent brut est porté à une température trop élevée :

$$2NH_2 - CO - NH_2 \rightarrow NH_2 - CO - NH - CO - NH_2 + NH_3$$

Le biuret est un poison pour la flore lorsqu'il intervient à trop forte teneur. Sa concentration doit être inférieure à 0,9 % poids ; dans la pratique, l'urée en contient moins de 0,3 % poids.

VI.1.2. Les conditions opératoires

VI.1.2.1. La réaction de synthèse

La synthèse de l'urée à partir de l'ammoniac et du gaz carbonique s'effectue à des températures allant de **170 à 210° C,** sous des pressions comprises entre **12,0 et 30,0.10^6 Pa abs.** La tendance actuelle est à l'emploi d'une pression d'environ **15,0.10^6 Pa abs.**

La température de réaction doit être telle que :

– Le carbamate d'ammonium soit liquide (> 183° C).

– La conversion à l'équilibre soit maximale : le calcul montre que cette température est d'autant plus élevée que le rapport NH_3/CO_2 est plus grand ; le domaine 180–190° C est généralement choisi.

Les procédés diffèrent le plus souvent par la composition du gaz d'alimentation du réacteur. Certains emploient un large excès d'ammoniac : NH_3/CO_2 = 4 à 6 ; ils obtiennent de ce fait une conversion élevée du gaz carbonique (75 à 80 %).

D'autres n'utilisent qu'un faible excès ou même opèrent avec des réactifs en proportions stœchiométriques ; il s'ensuit une conversion plus faible (40 à 50 %) et l'obligation de recycler les gaz non convertis.

Etant donné l'effet inhibiteur de l'oxygène dans l'action corrosive du milieu réactionnel, on est amené à ajouter de petites quantités d'air à la charge de gaz carbonique. On indique que cette addition permet l'élimination plus facile de certaines impuretés. Cependant, si le CO_2 utilisé provient d'une unité d'ammoniac, il doit être au préalable débarrassé de l'hydrogène qu'il contient par oxydation catalytique, afin d'éviter les risques ultérieurs d'explosion.

VI.1.2.2. La réaction de décomposition du carbamate d'ammonium

C'est sur ce point que les procédés diffèrent le plus. On relève, sur le plan théorique, deux méthodes pour réaliser la réaction de décomposition.

$$NH_2 - COONH_{4(l)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + 2\,NH_{3(g)}$$

1) L'abaissement de la température et de la pression

De cette manière, on déplace l'équilibre dans le sens des réactifs de départ ; le mélange gazeux est alors recomprimé, ce qui provoque sa recombinaison, et on recycle une solution de carbamate.

Si l'ammoniac est en excès, il se sépare de la solution de carbamate et est recyclé sous forme gazeuse. Afin de limiter les dépenses globales de la recompression des composés gazeux, on réalise l'opération de décomposition en deux étages en recyclant après chacun d'eux les gaz produits ; le plus souvent, le premier opère sous $2{,}0.10^6$ Pa abs., le second sous 0,1 à $0{,}2.10^6$ Pa abs., à des températures de l'ordre de 160–200° C.

2. Le déplacement de l'équilibre de dissociation

A partir de la loi d'action de masse et de celle de Dalton, on démontre que la pression de dissociation (P) du carbamate liquide en ses constituants gazeux est régie par l'équation :

$$P = \frac{0{,}53}{\sqrt[3]{x_{NH_3}^2 \cdot x_{CO_2}}} \cdot P_s$$

où P_s est la pression de dissociation lorsqu'on a le mélange stœchiométrique $NH_3/CO_2 = 2$. C'est une fonction de la température. x_{NH_3} et x_{CO_2} sont les fractions molaires dans la phase gazeuse.

On voit que si l'on accroît la proportion de l'un des constituants dans la phase gazeuse, $x_{NH_3} \to 1$ ou $x_{CO_2} \to 1$, la pression de dissociation tend vers l'infini. Il apparaît donc possible de réaliser par ce moyen la décomposition du carbamate par entraînement à la vapeur soit par l'ammoniac, soit par le gaz carbonique.

Cette manière de faire présente l'avantage de réaliser la décomposition du carbamate à une pression égale à celle de la synthèse et par conséquent de réduire les frais de recompression du mélange gaz carbonique-ammoniac.

VI.1.2.3. La réaction de formation du biuret

Le biuret apparaît principalement au cours des traitements de concentration et de granulation de l'urée. Sa vitesse de formation (1) durant l'évaporation est d'autant plus faible que la température baisse, que la pression augmente et que l'opération est effectuée plus lentement.

---

(1) On a proposé la formule semi-empirique suivante :

$$B\ (\text{g/100 g urée/min}) = 0{,}55\ W^{0,4} \cdot P^{-0,35}\ (\text{mm Hg}) \cdot 10^{15,35\ -\ 6\,058/T^{\circ}K}$$

W ↓ g H_2O évaporée par 100 g urée/min

VI.2. LES REALISATIONS INDUSTRIELLES

VI.2.1. Les principaux types de schémas

On peut distinguer deux grandes catégories de procédés :

– Les techniques conventionnelles.

– Les technologies avec décomposition du carbamate d'ammonium par entraînement gazeux.

VI.2.1.1. Les procédés conventionnels

Les diverses réalisations industrielles de ce type se différencient de la façon suivante :

a) Les procédés sans recyclage

Ce sont les plus anciens, opérant sous 24.10^6 Pa abs. et vers 180–190° C, dans lesquels la décomposition du carbamate s'obtient vers 160° C par simple détente, en deux temps (1,7 et $0,2.10^6$ Pa abs.). L'ammoniac et le gaz carbonique récupérés sont envoyés à d'autres unités (acide nitrique, sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium, etc.).

Ce type d'installation, industrialisé notamment par Chemico (I), C.P.I.-Vulcan, Inventa, Stamicarbon, Weatherly, etc., a été abandonné avec l'accroissement des capacités unitaires de fabrication et, par suite, des débouchés à trouver pour les sous-produits.

b) Les procédés à recyclage partiel d'ammoniac liquide

L'effluent du réacteur de synthèse est détendu, puis envoyé à une colonne où l'ammoniac en excès est séparé, condensé et recyclé liquide au réacteur. La décomposition du carbamate s'effectue ensuite par détente en deux temps. Cette technique a été développée en particulier par Chemico, C.P.I.-Allied, Inventa, Montecatini, etc.

c) Les procédés à recyclage total

La décomposition du carbamate d'ammonium s'effectue par détente en plusieurs étapes (2 à 4). Le recyclage de l'ammoniac et du gaz carbonique en excès ou libérés peut alors être effectué au réacteur qui opère sous environ 20 à 21.10^6 Pa abs., vers 200° C, selon deux variantes possibles :

– Sous forme gazeuse, ce qui a l'inconvénient d'entraîner des frais de recompression élevés, bien qu'une nette amélioration ait été apportée par l'introduction de compresseurs centrifuges. Les procédés de ce type sont notamment ceux de C.P.I.-Allied, Chemico (II) (Thermo Urea Process), etc.

– Sous forme liquide (ammoniac et carbamate d'ammonium), en associant à chaque étage de détente (2 en général) un absorbeur fonctionnant à la même pression ; cette

opération, en présence d'eau, assure après leur condensation la recombinaison des réactifs fournissant en fond une solution aqueuse de carbamate, et l'évaporation en tête, du fait de l'exothermicité de la réaction, de l'ammoniac en excès, qui est alors recondensé. Ces recyclages liquides évitent l'emploi de compresseurs, mais entraînent des phénomènes de corrosion importants. Parmi les procédés les plus anciens à recyclage liquide, on trouve ceux de Chemico (I), Inventa, Lonza-Lummus, Montecatini-Fauser, Péchiney-Grace, Snam (I), Stamicarbon (I), etc. Parmi les versions optimisées les plus récentes, on rencontre entre autres les techniques développées par Mitsui Toatsu (procédé ACES), Montedison (procédé I.D.R.), Urea Technologies Ing. (procédé H.R.U.P.), etc.

d) Les procédés intégrés

Cette version, développée notamment par Snam, Mitsui Toatsu, Ammonia-Casale, etc., intègre les unités de fabrication d'ammoniac et d'urée. Les avantages en sont :

— L'élimination des dépenses de compression du CO_2 qui provient directement de la préparation du gaz de synthèse de l'ammoniac.

— La mise en œuvre directe de l'ammoniac.

— La simplification du schéma d'absorption du CO_2 dans l'unité de fabrication de l'ammoniac puisque la section de régénération de l'absorbant disparaît, le gaz carbonique étant alors directement récupéré au moyen d'une solution aqueuse de carbamate et d'ammoniac.

VI.2.1.2. Les procédés avec décomposition du carbamate par entraînement gazeux

Ce sont des procédés à recyclage total qui opèrent avec une boucle de recirculation des produits non transformés à une pression quasi constante, comprise entre 15 et 20.10^6 Pa abs.

Comme dans les techniques conventionnelles, la production de l'urée a lieu vers 180—200° C. Par contre, la décomposition du carbamate résiduel s'effectue à la pression de synthèse, par diminution de sa pression partielle au moyen d'un entraînement gazeux. La recombinaison des réactifs ainsi libérés s'obtient, après leur condensation, par passage dans un absorbeur ou un laveur qui permet également de recondenser les fractions vaporisées lors de la réaction et d'assurer un recyclage entièrement sous forme liquide. Pour limiter les problèmes de corrosion, la circulation des divers effluents est réalisée le plus souvent possible soit par gravité, soit par vaporisation, soit encore au moyen d'éjecteurs.

Les procédés industriels opérant selon ce principe se distinguent par la nature du gaz d'entraînement choisi :

- Stamicarbon II : gaz carbonique.
- Snam II : ammoniac.
- Montedison : ammoniac et gaz carbonique successivement, intervenant dans une décomposition en deux étapes.

VI.2.2. Caractéristiques techniques des procédés à recyclage total

VI.2.2.1. Le schéma de principe (Fig. I.32)

Les réactifs, purifiés pour en éliminer l'oxyde de carbone et l'humidité, sont comprimés séparément, puis introduits dans le réacteur. La formation du carbamate y est très rapide. Le réacteur fonctionne le plus souvent adiabatiquement et on doit exercer un contrôle sévère de la température à cause de la corrosion importante par les solutions de carbamate d'ammonium au-dessus de 200° C.

L'effluent du réacteur, constitué d'urée, de carbamate d'ammonium et des réactifs non convertis, est soumis par modification des conditions opératoires à une décomposition qui transforme une partie du carbamate d'ammonium en gaz carbonique et ammoniac. Le produit gazeux qui en résulte est comprimé et condensé ; il s'ensuit une nouvelle formation de carbamate qui, en solution aqueuse, est recyclé au réacteur, alors que l'excès d'ammoniac est mélangé à l'ammoniac frais. L'ensemble de cette opération est répété afin de décomposer la totalité du carbamate. On obtient alors une solution à 72–76 % poids d'urée qui peut, par un traitement de finition, être amenée à la pureté finale que l'on désire.

Lorsque la teneur en biuret doit être de l'ordre de 0,7–0,9 % (engrais courant), on procède d'abord à plusieurs opérations d'évaporation effectuées sous vide avec un temps de séjour limité, puis à une centrifugation et enfin à une pulvérisation du produit dans une tour à granulation.

Pour des teneurs plus faibles en biuret (0,2–0,3 %), on doit procéder à une cristallisation fractionnée suivie de granulation.

Les techniques classiques de granulation font appel à des tours au sommet desquelles on introduit l'urée, préalablement fondue, sous forme pulvérisée. Ces atomiseurs, à circulation naturelle ou forcée d'air, agissent également comme refroidisseurs ; de ce fait, lorsqu'il s'agit d'obtenir des granulés de grandes tailles (4 à 6 mm) réclamés par certains usages dans le domaine des engrais, leur hauteur peut atteindre 50 à 80 m. Par ailleurs, ils nécessitent des équipements antipollution annexes de dépoussiérage des gaz rejetés à l'atmosphère. Plusieurs dispositifs optimisés, à lits fluidisés par exemple, ont été développés pour réduire l'encombrement de ces tours (Stamicarbon, Snam, Mitsui Koatsu, Montedison, etc.). Une tendance actuelle consiste à les remplacer par des équipements rotatifs (ballons, cuves, plateaux, etc.) moins encombrants, peu polluants, mais de capacité unitaire limitée (500 t/j) et à généraliser l'emploi des lits fluidisés. Il s'agit notamment des techniques de granulation développées par M.T.C./T.E.C. (Mitsui Koatsu, Toyo Engineering), N.S.M. (Nederlandse Stikstof Maatschappij N.V.), Nork Hydro, etc.

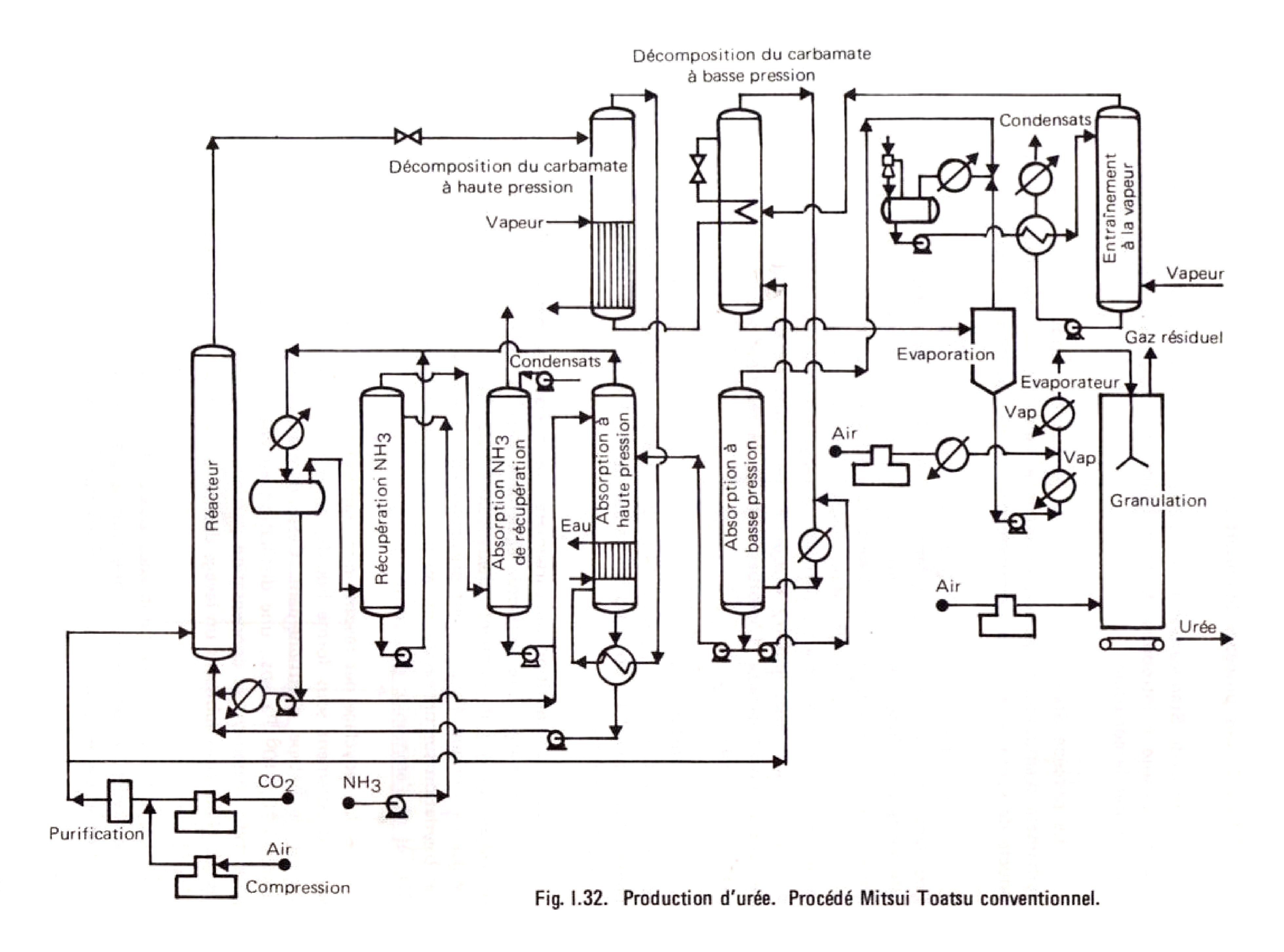


Fig. I.32. Production d'urée. Procédé Mitsui Toatsu conventionnel.

VI.2.2.2. Les procédés Stamicarbon (D.S.M.)

Le procédé Stamicarbon I est une technique à recyclage total classique. Son originalité consiste à introduire de faibles quantités d'oxygène dans le milieu réactionnel pour limiter la corrosion.

Le procédé Stamicarbon II, qui lui a succédé, repose sur la décomposition du carbamate d'ammonium par entraînement à l'aide de gaz carbonique (Fig. I.33). La boucle de synthèse de l'urée comporte dans ce cas quatre étapes principales :

— La condensation du CO_2 et de l'ammoniac en carbamate. Cette opération a lieu dans un échangeur classique, entre 150 et 170° C, sous environ $14,5.10^6$ Pa abs. ; elle s'effectue d'une part sur l'ammoniac de charge liquide et sur le recyclage secondaire d'une phase aqueuse, constituée du carbamate et des réactifs résiduels, l'ensemble étant introduit au moyen d'un éjecteur afin de limiter les problèmes de corrosion à température élevée, d'autre part sur le recyclage primaire des réactifs non transformés, provenant, avec le CO_2 d'appoint, de l'étape de décomposition du carbamate par entraînement gazeux. L'exothermicité de la réaction permet la production de vapeur basse pression.

— La transformation du carbamate en urée, dans un réacteur vertical fonctionnant entre 170 et 185° C, sous $14,5.10^6$ Pa abs., avec un rapport N/C de 2,8 à 2,9 (valeur théorique 2,4), un temps de séjour de 45 à 60 min et une conversion par passe de l'ordre de 60 %.

— La décomposition du carbamate non transformé par entraînement au moyen du CO_2 de charge. Elle s'effectue également sous $14,5.10^6$ Pa abs., vers 185° C, dans un échangeur à film tombant, chauffé côté calandre par de la vapeur haute pression. Le gaz carbonique d'appoint est préalablement débarrassé de l'hydrogène qu'il contient par oxydation sur un catalyseur au platine. Cette opération permet de séparer 85 % du CO_2 et de l'ammoniac non convertis.

— Le recyclage des réactifs non transformés, soit directement sous forme gazeuse, soit indirectement sous forme liquide, après traitement de la solution aqueuse d'urée venant de l'étape d'entraînement. Cette dernière opération comprend, après détente sous $0,2\text{–}0,3.10^6$ Pa abs., une distillation au cours de laquelle les fractions gazeuses, après refroidissement et condensation partielle, se recombinent en partie en carbamate ; les gaz résiduaires subissent un lavage destiné à minimiser les pertes en réactifs.

Le reste du schéma comprend, outre la concentration de l'urée dans une série d'évaporateurs, le passage dans une tour à granulation, ainsi que des traitements antipollution et de récupération sur les divers flux gazeux ou liquides.

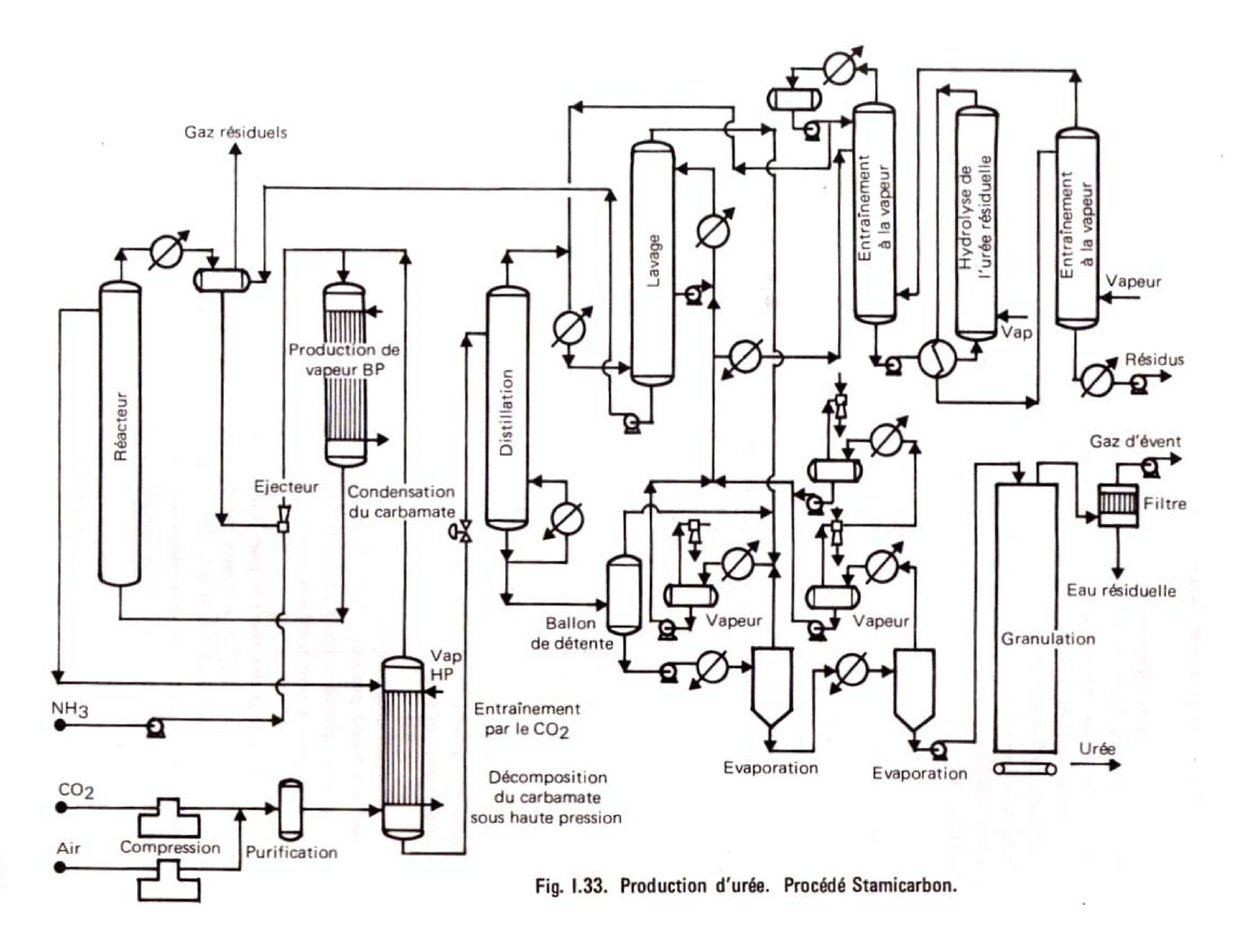


Fig. I.33. Production d'urée. Procédé Stamicarbon.

VI.2.2.3. Les procédés Snam Progetti

Les techniques développées par Snam Progetti ont connu une évolution assez semblable à celles de Stamicarbon. Le procédé Snam I s'apparente aux versions classiques à recyclage total. La technologie Snam II, qui a donné lieu à plusieurs variantes, met en œuvre l'entraînement à haute pression par l'ammoniac des produits résultant de la décomposition du carbamate d'ammonium (Fig. I.34). A l'origine, cette opération s'effectuait directement avec l'ammoniac d'appoint ; mais étant donné sa grande solubilité dans la solution aqueuse d'urée, on a préféré par la suite présaturer le milieu et générer in situ par chauffage l'ammoniac gazeux nécessaire à l'entraînement.

La boucle de synthèse comporte également quatre étapes principales, trois sous haute pression et la dernière sous pression réduite :

– La formation du carbamate par condensation dans un équipement du type rebouilleur des gaz issus de l'étape d'entraînement, auxquels on adjoint un recyclage froid constitué pour partie de réactifs et pour une autre part de carbamate en solution aqueuse et provenant de traitements de récupération ultérieurs. Cette transformation, qui s'effectue vers 180–190° C sous $14{,}5.10^6$ Pa abs., permet la production de vapeur basse pression.

– L'obtention de l'urée dans un réacteur vertical, fonctionnant sous 15.10^6 Pa abs., vers 190–200° C, avec un rapport N/C de 3,6 à 3,8 environ, un temps de séjour de l'ordre de 45 min et une conversion par passe du carbamate de 65 à 70 %. Cette opération conjugue la formation exothermique et rapide de carbamate, en fond de réacteur, à partir du CO_2 de charge et de l'ammoniac en excès présent dans le milieu, et celle endothermique, beaucoup plus lente, de sa décomposition en urée. L'excès d'ammoniac, inhibiteur de la production de biuret, permet d'opérer à température plus élevée et d'accroître ainsi le rendement de la déshydratation. Le passage de la solution aqueuse du condenseur au réacteur s'effectue par gravité et au moyen d'un éjecteur. Le CO_2 d'appoint est purifié par oxydation catalytique préalable. Ce faisant, on limite la corrosion des équipements.

– La décomposition du carbamate non transformé, qui s'effectue en trois étapes dont la première à haute pression ($14{,}5.10^6$ Pa abs.), vers 200–210° C, par entraînement à l'ammoniac gazeux, généré in situ à partir de l'excès présent sous forme liquide. On utilise pour cela un échangeur à film tombant, chauffé côté calandre par de la vapeur haute pression.

– Le recyclage des réactifs non transformés, recombinés ou non, à basse température ($<$ 100° C, voire 50° C) à l'issue des deux autres étapes de décomposition du carbamate, respectivement sous 1,8 et $0{,}5.10^6$ Pa abs. Cette élimination s'effectue à la fois par entraînement gazeux et diminution de la pression, puis par absorption, notamment de l'ammoniac, et condensation au cours de laquelle la recombinaison se produit.

La solution aqueuse d'urée ainsi purifiée subit ensuite un traitement de concentration et de granulation semblable à ceux déjà décrits.

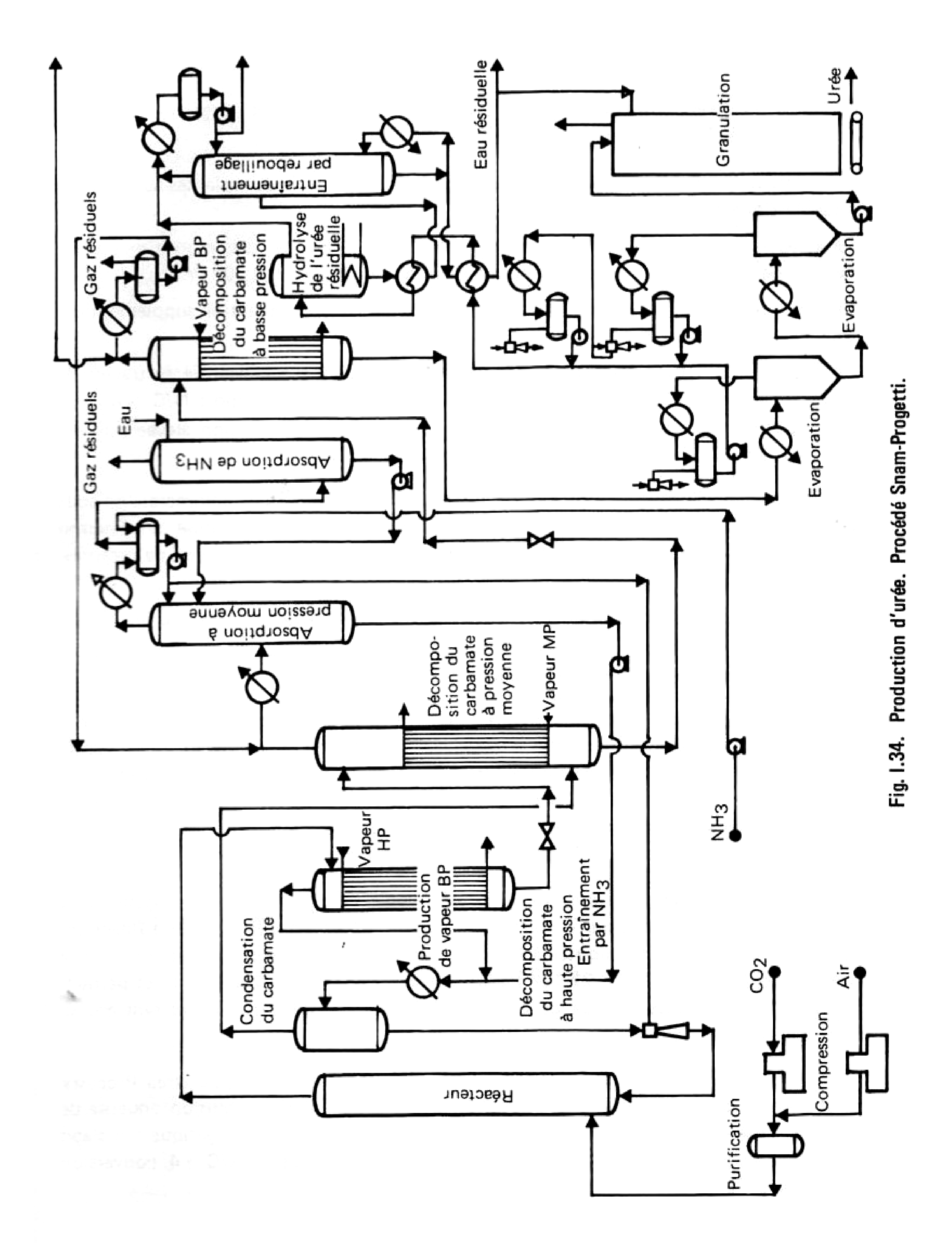


Fig. I.34. Production d'urée. Procédé Snam-Progetti.

VI.2.2.4. Les autres procédés à recyclage total

Parmi les divers autres procédés de synthèse de l'urée avec recyclage total, on peut mentionner les réalisations des détenteurs de licence suivants :

– Mitsui Toatsu Chemicals, qui a développé toute une série de variantes autour d'un schéma classique de base, en particulier :

. Le «Recycle C - Improved Process» : $\simeq$ 200° C, 25.10^6 Pa abs., décomposition du carbamate par abaissement de la pression en deux étapes (1,8 et 0,3.10^6 Pa abs.).

. Le «D Process» qui, par rapport au précédent, comporte une séparation supplémentaire sous haute pression.

. Le «Advanced Process for Cost and Energy Saving» (A.C.E.S.), licencié au travers de Toyo Engineering Corp. (T.E.C.) : 185° C, 17,5.10^6 Pa abs., rapport N/C $\simeq$ 4, avec décomposition du carbamate par entraînement au CO_2 sous pression élevée puis réduite (2 et 0,3.10^6 Pa abs.) et granulation par atomisation.

– Chemico (Chemical Construction Corp.), qui a pour sa part commercialisé sous diverses versions un procédé à circulations liquides (variante I) et proposé le «Thermo Urea Process» (variante II) qui recycle les produits à l'état gazeux au moyen de compresseurs centrifuges.

– C.P.I.-Allied (Vulcan Cincinnati), qui absorbe sélectivement à l'aide de monoéthanolamine le CO_2 contenu dans l'effluent gazeux issu de la décomposition du carbamate et recycle ainsi seulement l'ammoniac.

– Montedison qui, à l'origine, a participé dans l'association Montecatini-Fauser à la commercialisation de diverses variantes à recyclage total et présente actuellement sa technique I.D.R. («Isobaric Double Recycle Process»). Ce procédé opère sous 20.10^6 Pa abs., vers 190–200° C, avec un rapport N/C dans le réacteur de 4 à 5 ; le carbamate non transformé est décomposé en deux étapes d'entraînement gazeux successives, l'une à l'ammoniac, l'autre au CO_2, dans les conditions de pression de la synthèse de l'urée, soit 20.10^6 Pa abs.

– Ammonia-Casale, qui propose une technologie de remodelage des procédés avec décomposition du carbamate par entraînement gazeux : procédé S.R.R. («Split Reaction-Recycle Process»). Il s'agit d'ajouter à la boucle de synthèse en place une section latérale de réaction opérant sous 20 à 22.10^6 Pa abs., avec un rapport N/C de 4 à 5, et permettant d'atteindre les hauts niveaux de conversion qu'autorisent les techniques sans entraînement gazeux (70–75 %).

– Urea Technologies Inc. (Mavrovic), qui offre le «Heat Recycle Urea Process» dont la caractéristique principale est la recirculation à chaud de la solution aqueuse de carbamate, option qui permet une meilleure optimisation du bilan énergétique ; il s'agit d'une technique classique : 20–22.10^6 Pa abs., 190–200° C, rapport N/C $\simeq$ 4, conversion par passe du CO_2 $\simeq$ 71–72 %.

VI.3. LES AUTRES VOIES DE SYNTHESE DE L'UREE

On a cherché à éviter le passage par le carbamate d'ammonium. Deux voies ont été principalement étudiées :

– Le procédé Lion Oil (Monsanto) qui met en œuvre à 120° C, sous $2{,}0.10^6$ Pa abs., les réactions suivantes :

$$CO + S \rightarrow S = C = O \quad \text{(sulfure de carbonyle)}$$

$$S = C = O + NH_3 \rightarrow S = C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \quad \text{(acide thiocarbamique)}$$

$$S = C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \rightarrow O = C = NH + H_2S$$

$$O = C = NH + NH_3 \rightarrow CO \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

– Le procédé à la cyanamide calcique :

$$CaCN_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CN - NH_2 + CaCO_3$$

$$CN - NH_2 + H_2O \rightarrow CO \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

VI.4. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau I.31 regroupe diverses informations économiques disponibles sur les principaux procédés de fabrication d'urée.

VI.5. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau I.32 fournit un aperçu des spécifications commerciales moyennes de l'urée dans deux de ses principales utilisations.

Tableau I.31

Production d'urée. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)
Capacité 500 000 t/a

Procédé type	Stamicarbon II		Snam II		Mitsui Toatsu	MTC/TEC
Teneur en biuret du produit (%) Mode de finition	0,8 Evapor.	0,2–0,25 Cristal.	0,75 Evapor.	0,25 Cristal.	0,8 Evapor.	0,8 Granulat.
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	240	260	265	290	250	260
Consommations par tonne d'urée :						
Matières premières :						
Ammoniac (t)	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
Gaz carbonique (t)	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Utilités :						
Vapeur HP (t)	0,8	0,9	0,9	1,0	0,9	0,6
BP (crédit) (t)	(–) 0,2	(–) 0,4	(–) 0,2	(–) 0,4	–	–
Electricité (kWh) (1)	15–115	40–135	20–120	45–135	40–150	60–175
Eau de refroidissement (m^3)	65	60	75	70	90	55
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	5

(1) Sans ou avec prise en compte des compresseurs d'appoint supposés entraînés électriquement.

Tableau I.32.
Spécifications commerciales moyennes de l'urée

Qualité	Engrais	Technique (basse teneur en biuret)
Azote (% poids) mini.	46,3	46,3
Eau (% poids) maxi.	0,3	0,3
Biuret (% poids) mini.	0,9	0,4
Ammoniac libre (ppm) maxi.	150	100
Fer (ppm) maxi.	2	1
Cendres (ppm) maxi.	–	20
Hydrocarbures (ppm) maxi.	–	20
Couleur (Apha) maxi.	–	15
Turbidité (Apha) maxi.	–	20
pH mini.	–	6,6

Le tableau I.33 rassemble de son côté les usages principaux de l'urée en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon en 1981, ainsi que les productions, capacités et consommations dans ces trois zones géographiques.

Tableau I.33

Production et consommation d'urée en 1981 (1)

Usages (% produits)	C.E.E.	Etats-Unis	Japon
Engrais	85	80	80
Mélamine et résine urée-formol	11	15	10
Divers (aliments pour animaux)	4	5	10
Total	100	100	100
Production (10^6 t/a)	4,9	6,8	1,8
Capacité (10^6 t/a)	6,2	7,2	2,8
Consommation (10^6 t/a)	4,2	6,2	1,0

(1) La capacité mondiale de production en 1982 est 75.10^6 t. Les parts de l'Extrême-Orient et des pays à économie planifiée sont respectivement de 26 et 38 %.

Chapitre II

LES SOURCES D'HYDROCARBURES OLEFINIQUES ET AROMATIQUES

I. LE VAPOCRAQUAGE

Le développement considérable de la pétrochimie, lié à la croissance des industries productrices de matières plastiques, de fibres synthétiques, de caoutchoucs synthétiques, de détergents et de nombreux autres produits de la chimie organique, requiert chaque année des quantités plus importantes de matières premières hydrocarbonées.

Or, le gaz naturel et les fractions pétrolières obtenues après le fractionnement primaire du brut par distillation sont principalement constitués d'hydrocarbures saturés, paraffines et naphtènes, dont la réactivité chimique s'avère médiocre, ne permettant guère le développement de lignées diversifiées de composés chimiques plus ou moins complexes. Pour ce faire, il faut s'adresser à des hydrocarbures insaturés de nature aliphatique ou aromatique qui, en raison de leurs possibilités réactionnelles nombreuses, présentent sur le plan de la synthèse organique une flexibilité d'emploi remarquable. A ce propos, l'acétylène, qui a été pendant de longues années l'hydrocarbure de base le plus utilisé en chimie aliphatique, s'est vu progressivement remplacer, en raison de son coût de production élevé, par l'éthylène, le propylène ou le butadiène selon les synthèses envisagées. Actuellement, malgré le quadruplement du prix du pétrole brut intervenu en 1973 et son augmentation par paliers depuis lors, l'éthylène conserve toujours son avantage économique par rapport à l'acétylène ex gaz naturel ou ex charbon.

Dans un premier temps, l'éthylène a été produit industriellement par liquéfaction et fractionnement des gaz de fours à coke, par déshydratation de l'alcool éthylique et même par hydrogénation partielle de l'acétylène. Une telle situation s'est maintenue dans divers pays jusqu'à la fin de la deuxième guerre mondiale. Parallèlement cependant, à mesure que la demande en éthylène s'est faite plus importante, les producteurs se sont tournés de manière croissante vers la pyrolyse de fractions pétrolières (gaz légers, naphta pétrochimique, gazole). Au niveau industriel, cette technique s'est tout d'abord développée aux Etats-Unis : ainsi, dès 1920, Union Carbide and Carbon Co. a construit une unité pilote opérant sur éthane et propane, puis cette même société a créé le premier

complexe chimique valorisant les produits issus de la pyrolyse de gazole. Ce type d'installation n'est apparu de façon représentative en Europe de l'Ouest, à commencer par la Grande-Bretagne, et au Japon qu'à l'issue de la dernière guerre mondiale. Dès 1942, British Celanese a réalisé à Spondon le premier vapocraquage européen fonctionnant sur gazole et d'une capacité de production de 6 000 t/a d'éthylène ; en 1946, Shell Chemical pour sa part a construit le premier complexe pétrochimique à Stanlow en utilisant comme charge de pyrolyse des gaz de raffinerie. Au cours de la période 1940-1950, la capacité minimale des unités de production d'éthylène est passée progressivement de 10 000 à 50 000 t/a. Par la suite, sont apparues des installations géantes produisant couramment 300 000 t/a d'éthylène à partir de naphta pétrochimique.

Le vapocraquage produit en premier lieu de l'éthylène, mais aussi du propylène et secondairement, selon la charge utilisée, une coupe C_4 riche en butadiène et une coupe C_5+ à forte teneur en aromatiques et plus particulièrement en benzène. Cet inventaire ne tient pas compte des constituants légers ou lourds qui, au sein même du vapocraquage, constituent une source d'énergie non négligeable susceptible de lui assurer sur ce plan une certaine autonomie.

La diversité des productions auxquelles le vapocraquage donne lieu en fait donc bien une unité clé autour de laquelle est amené à se greffer le complexe des installations utilisatrices.

Sur le plan du procédé, le vapocraquage consiste en la pyrolyse d'hydrocarbures saturés ex gaz naturel ou ex pétrole en présence de vapeur d'eau. Avant d'aborder l'étude technologique de ces unités, il importe d'examiner tout d'abord les caractéristiques physico-chimiques des réactions mises en œuvre (déshydrogénation, pyrolyse, déshydrocyclisation, désalkylation).

I.1. PHYSICO-CHIMIE DE LA PYROLYSE DES HYDROCARBURES SATURES

I.1.1. Considérations thermodynamiques

Les hydrocarbures insaturés recherchés n'apparaissent stables par rapport aux structures saturées dont ils sont issus qu'à des températures relativement élevées. Ce fait est illustré par la figure II.1 qui traduit la variation, en fonction de la température, de l'enthalpie libre de formation ΔG^{o}_{form}, rapportée à un atome de carbone, de quelques composés hydrocarbonés caractéristiques. Dans un tel graphique, et pour une température donnée, une substance est instable vis-à-vis de tous les composés ou éléments ($C + H_2$), dont le point représentatif demeure situé au-dessous du sien propre, puisque sa formation à partir de ces derniers nécessite alors un apport d'énergie ; elle est stable dans le cas

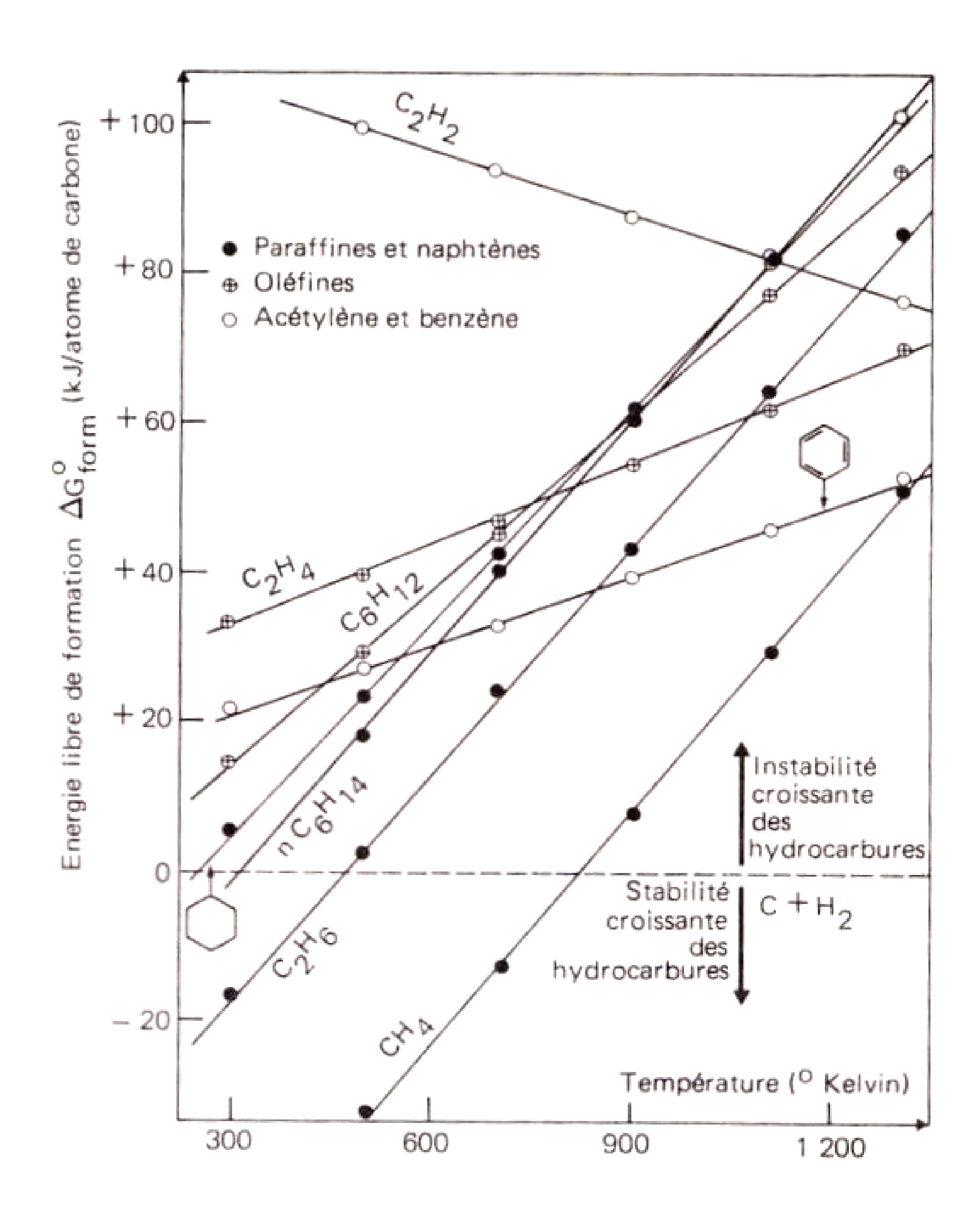


Fig. II.1.
Stabilité thermodynamique des hydrocarbures.

contraire. Par suite, les hydrocarbures sont, à toutes températures, instables par rapport à leurs éléments, à l'exception toutefois du méthane dans le domaine des températures basses et moyennes.

L'acétylène pour sa part ne devient stable par rapport aux paraffines les plus simples qu'à des températures largement supérieures à 1 000° C.

La situation est plus favorable avec des hydrocarbures insaturés à contenu énergétique plus faible tels que l'éthylène, stable par rapport à l'éthane au-dessus de 750° C, ou le benzène, favorisé par rapport à l'hexane normal dès 350–400° C.

Compte tenu de l'extrême simplicité de la structure chimique d'un hydrocarbure saturé, l'activation thermique ne peut provoquer que la rupture d'une liaison C–C ou C–H.

Dans le premier cas, la coupure aléatoire d'une liaison C–C de la chaîne carbonée – **réaction de craquage** – fournit une paraffine et une oléfine :

$$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} \longrightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2} \qquad (1)$$

$$\Delta G^o{}_T = 75\,200 - 142\,T, \text{ en joules par mole}$$

La rupture d'une liaison C–H entraîne, quant à elle, la formation par **déshydrogénation** d'une oléfine, de même nombre d'atomes de carbone que l'hydrocarbure saturé de départ, et d'hydrogène :

$$C_pH_{2p+2} \longrightarrow C_pH_{2p} + H_2 \qquad (2)$$

$$\Delta G^o{}_T = 125\,400 - 142\,T, \text{ en joules par mole (pour } p > 4)$$

Il s'agit de transformations fortement endothermiques s'effectuant avec augmentation du nombre de molécules, favorisées donc sur le plan thermodynamique, à haute température et basse pression.

La comparaison des énergies des liaisons C–C et C–H (345 kJ/mol et 413 kJ/mol respectivement) permet d'affirmer par ailleurs que l'acte primaire de la pyrolyse des hydrocarbures saturés réside dans la **rupture d'une liaison C–C,** puisque ce processus nécessite une énergie nettement inférieure à celle mise en jeu dans la coupure d'une liaison C–H.

I.1.2. Caractéristiques cinétiques

La réaction fondamentale qui gouverne le craquage des fractions lourdes consiste en la scission d'un hydrocarbure aliphatique saturé en une paraffine et une oléfine (Fig. II.2, réaction I) : c'est le **craquage primaire.** Les entités ainsi formées conduisent, par des réactions de **craquage secondaire** (réactions II et III) en divers points de leur chaîne hydrocarbonée, à des produits légers variés, riches en oléfines, dont la composition et le rendement dépendent des conditions opératoires retenues.

Les réactions réalisant la déshydrogénation plus poussée des oléfines directement issues du craquage fournissent des composés fortement insaturés comme les **dérivés acétyléniques** (réaction IV), impuretés gênantes dans l'utilisation des coupes C_2 ou C_3 oléfiniques, ou encore les **dioléfiniques** (réaction IV), qui possèdent une réactivité chimique prononcée. Ces derniers réagissent en particulier dans une direction opposée au craquage, puisqu'ils donnent naissance à des produits lourds par réaction de Diels et Alder ou **cycloaddition** (réaction V).

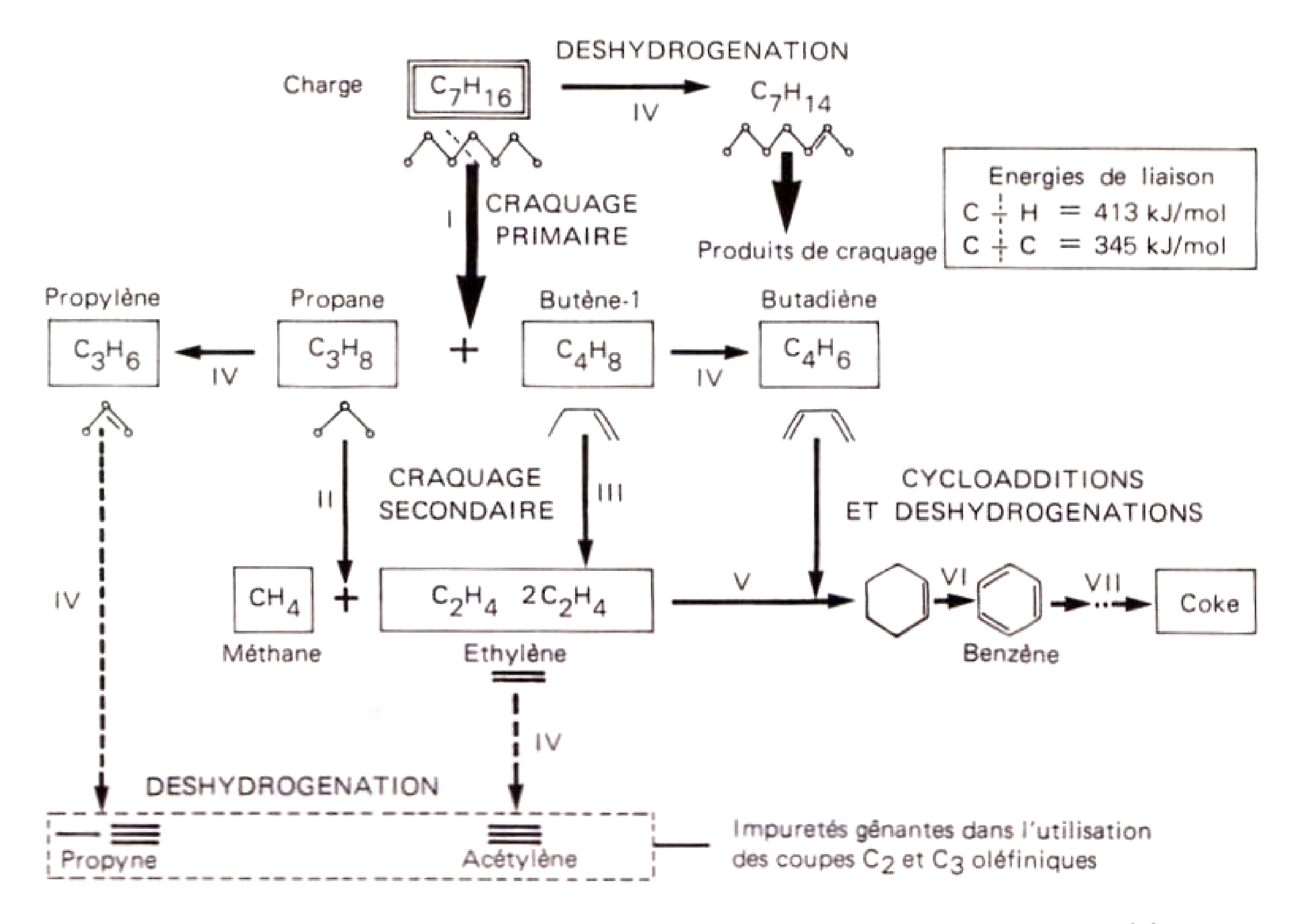


Fig. II.2. Les principales réactions impliquées dans la pyrolyse des hydrocarbures (1).

Les composés ainsi formés sont alors susceptibles de fournir par déshydrogénation ultérieure poussée (réaction VI) des **hydrocarbures aromatiques variés** et notamment le **benzène.** Ces derniers constituent les précurseurs naturels de substances polyaromatiques condensées désignées, selon leur état pâteux ou solide, sous les vocables généraux de goudrons et de **coke** (réaction VII et Fig. II.3), produit nullement comparable au graphite ; s'il est en effet riche en carbone, il renferme encore des teneurs en hydrogène appréciables et variables selon la nature de la charge et les conditions opératoires.

Alors que la vitesse de réaction de craquage devient importante au-dessus de 700° C, les déshydrogénations n'interviennent de manière notable qu'à partir de 800–850° C. Par ailleurs, les processus de formation des hydrocarbures polyaromatiques et du coke, ne se déroulent de façon rapide

CH_2=CH–CH=CH_2 + benzène → … $-2H_2$ … Coke

Fig. II.3 Produits secondaires de la pyrolyse. Formation d'hydrocarbures aromatiques et de coke.

(1) D'après D. Decroocq (I.F.P.).

qu'à des températures supérieures à 900–1 000° C. L'adoption de temps de contact élevés ou l'augmentation des températures de réaction favoriseront donc la filière conduisant aux dérivés aromatiques lourds aux dépens de la production d'oléfines légères par craquage.

De son côté, la polymérisation des composés insaturés aliphatiques (oléfines, dioléfines et dérivés acétyléniques) s'avère, en raison de leur réactivité intrinsèque élevée, très rapide dès les basses températures. Ces réactions constituant toutefois le processus inverse du craquage, elles demeurent, dans les conditions opératoires de la pyrolyse, défavorisées du point de vue thermodynamique.

D'une manière générale, en ce qui concerne les étapes de craquage proprement dites, la réactivité des hydrocarbures augmente, dans chaque famille, avec le nombre d'atomes de carbone. Par ailleurs, pour un même nombre d'atomes de carbone, les paraffines présentent une réactivité supérieure à celle des alkylnaphtènes mais inférieure à celle des oléfines.

Le caractère radicalaire de la réaction de pyrolyse et son déroulement selon un mécanisme en chaîne ont été mis en évidence par F.O. Rice. L'initiation a lieu par rupture homolytique d'une liaison C–C avec production de radicaux libres. Ceux-ci donnent naissance à la chaîne réactionnelle en extrayant à l'hydrocarbure un atome d'hydrogène et en formant un nouveau radical libre.

Si l'on considère le cas simple de l'éthane, les radicaux éthyles sont obtenus par attaque de l'éthane par des radicaux méthyles. Les radicaux éthyles se stabilisent en fournissant de l'éthylène et un radical hydrogène (hydrogène atomique) qui à son tour attaque une molécule d'éthane pour reformer un radical éthyle et ainsi de suite (Fig. II.4). Par un tel mécanisme, un seul radical méthyle serait susceptible d'initier la transformation de grandes quantités d'éthane en éthylène et hydrogène. En fait, les radicaux disparaissent dans un certain nombre de réactions dites de rupture qui conduisent à l'arrêt de la chaîne. Chaque fois qu'une nouvelle chaîne est initiée, il se forme une molécule de méthane. La pyrolyse de l'éthane fournit donc de l'hydrogène, du méthane et de l'éthylène comme produits primaires.

Dans le cas le plus général, celui par exemple de la pyrolyse d'une paraffine à longue chaîne, le radical formé par scission d'une liaison C–C attaque un des atomes de carbone de l'hydrocarbure et crée un nouveau radical. La stabilisation de ce radical se fait par scission de la liaison située en β du radical, c'est la scission en β :

$$R - CH_2 - CH_2 - CH_{2\beta} \vdots CH_{2\alpha} - \dot{C}H - CH_2 - CH_3 \longrightarrow$$

$$R - CH_2 - CH_2 - CH_2^{\bullet} + CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$$

Ce mode de coupure de la molécule répond au principe général de moindre changement de structure.

1) Cas de l'éthane

Initiation	$CH_3 - CH_3$	$\longrightarrow$	$CH_3. + CH_3.$
Propagation	$CH_3. + CH_3 - CH_3$	$\longrightarrow$	$CH_4 + CH_3 - CH_2.$
	$CH_3 - CH_2.$	$\longrightarrow$	$CH_2 = CH_2 + H\cdot$
	$H\cdot + CH_3 - CH_3$	$\longrightarrow$	$H_2 + CH_3 - CH_2.$
	$5\,C_2H_6$	$\longrightarrow$	$2CH_4 + 4C_2H_4 + 3H_2$
Ruptures	$H\cdot + H\cdot$	$\longrightarrow$	H_2
	$H\cdot + CH_3.$	$\longrightarrow$	CH_4
	$H\cdot + C_2H_5.$	$\longrightarrow$	C_2H_6
	$CH_3. + C_2H_5.$	$\longrightarrow$	$C_3H_8 \longrightarrow CH_3 - CH = CH_2$

2) Cas général

$$CH_3. + R - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \longrightarrow$$

$$CH_4 + R - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \dot{C}H - CH_2 - CH_3 \longrightarrow$$

$$R - CH_2 - CH_2 - \dot{C}H_2 + CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 \longrightarrow$$

$$R - CH_2. + CH_2 = CH_2$$

Fig. II.4. Craquage thermique. Mécanismes réactionnels.

Le nouveau radical peut soit transférer son électron célibataire à une nouvelle molécule d'hydrocarbure, se transformant lui-même en paraffine, soit subir à nouveau une coupure en β. Ainsi, les radicaux alkyles successifs se décomposent en molécules d'oléfines jusqu'à ce que le radical restant devienne soit un atome d'hydrogène, soit un radical méthyle ou éthyle qui sert d'initiateur et le cycle recommence.

En fait, l'extraction d'un hydrogène par des radicaux alkyles n'est pas quelconque : elle dépend du degré de substitution de l'atome de carbone. La liaison C–H est rompue plus facilement sur un carbone tertiaire que sur un carbone secondaire, l'hydrogène primaire étant le plus difficile à éliminer.

En raison de ce caractère radicalaire, les réactions de pyrolyse présentent une susceptibilité marquée à la géométrie du réacteur, les parois favorisant notamment la recombinaison des atomes et radicaux légers intermédiaires.

Les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de la pyrolyse, ainsi examinées, imposent donc sur le plan des conditions opératoires industrielles un certain nombre de contraintes :

. **Apport considérable de chaleur à niveau très élevé.**
. **Limitation de la pression partielle en hydrocarbures** dans le réacteur.
. **Réalisation de temps de séjour très courts** afin d'interdire dans la mesure du possible le développement des processus de condensation plus lents.
. **Mise en œuvre d'une trempe efficace** des effluents du réacteur pour en figer la composition et bloquer toute évolution ultérieure.

Les techniques susceptibles de répondre à ces impératifs sont diverses. Au plan fondamental, elles se différencient surtout par la manière dont s'effectue l'apport de chaleur. Ce transfert peut ainsi se réaliser au moyen soit de solides, soit de gaz.

Dans le premier cas, la charge préchauffée est mise en contact avec une masse réfractaire portée à haut niveau thermique. Le craquage abaisse la température et génère des dépôts de coke qu'il faut éliminer. Par combustion, on restaure l'état du solide et les conditions de fonctionnement initiales. Ces opérations peuvent se dérouler dans un même réacteur de façon cyclique sur un réfractaire fixe (procédé Wulff) ou dans des équipements distincts dans lesquels le solide intervient sous forme de lits mobile ou fluide de particules. Dans le second cas, la charge hydrocarbonée est injectée dans les gaz de combustion.

Cependant, dans la pratique industrielle la technique la plus répandue consiste à faire passer dans des tubes disposés dans un four un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau. Portés à haute température, les hydrocarbures sont pyrolysés et les produits résultants sont séparés après une trempe brutale. Périodiquement, les dépôts de coke sont éliminés par combustion ménagée. Il s'agit du vapocraquage, technologie dont l'étude constitue l'essentiel du présent chapitre.

I.2. LES VARIABLES OPERATOIRES DU VAPOCRAQUAGE

Dans un réacteur mettant en œuvre une réaction thermique en phase gazeuse, les principales variables opératoires sont la température, qui fixe le niveau d'activation du système, le temps de séjour laissé au mélange réactionnel pour évoluer dans les conditions retenues et enfin la pression et la teneur en réactif de la charge, traduites dans le cas présent par la pression partielle des hydrocarbures.

I.2.1. Température de réaction

Dans un tube de four, il n'est pas possible de porter instantanément la charge à la température de réaction. **Celle-ci évolue le long du tube** selon un certain profil. La

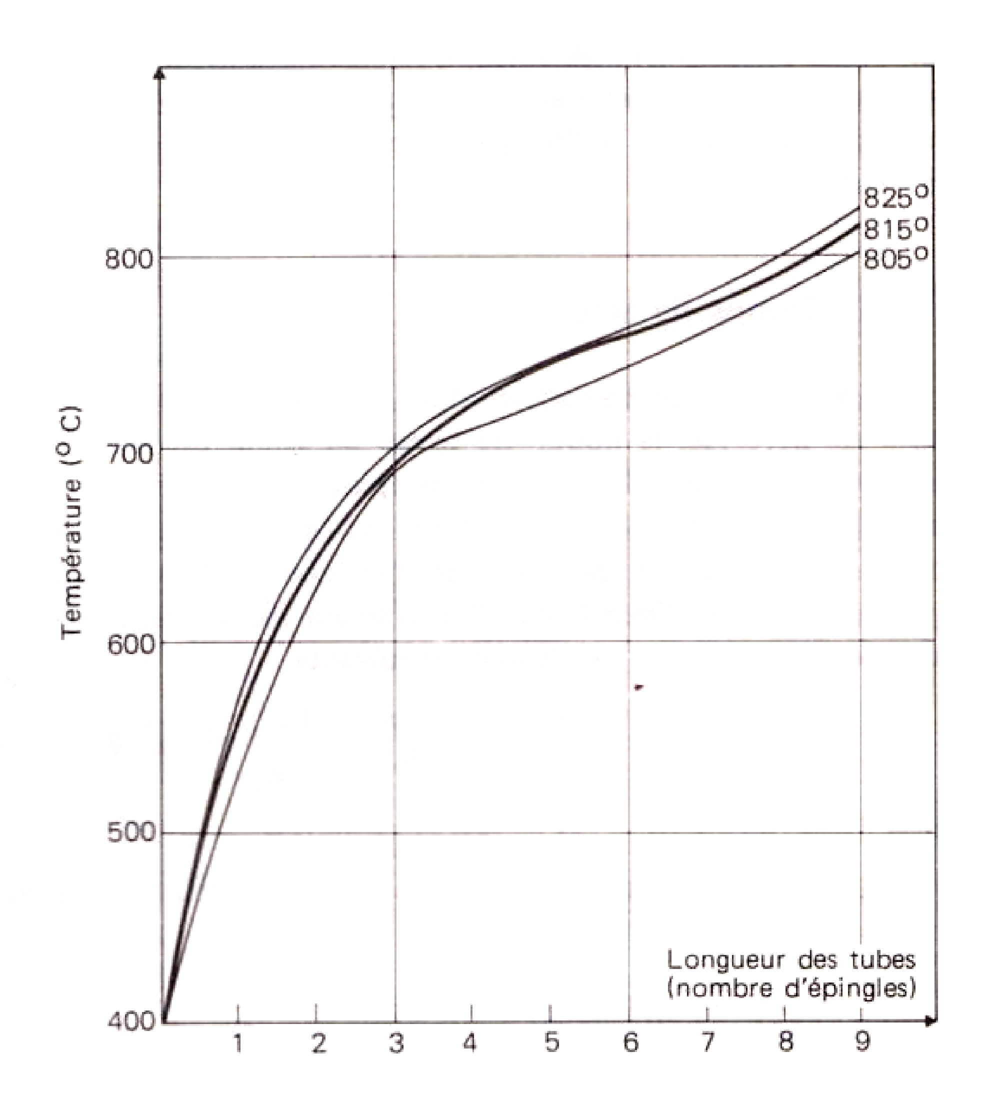


Fig. II.5.
Profil de température dans un tube de pyrolyse de naphta.

figure II.5 en apporte l'illustration pour trois températures de sorties (805, 815 et 825° C). Les chiffres en abscisse ne représentent pas directement la longueur du tube mais le nombre d'épingles (portions de tube verticales comprises entre deux points hauts de fixation). La modification de pente enregistrée vers 700° C marque le début des réactions de craquage, la première partie du tube de pyrolyse n'ayant pour objet que de porter la charge hydrocarbonée au niveau thermique minimal requis par les caractéristiques cinétiques de la transformation. Dans un tel réacteur, où existe un gradient thermique important, le **profil de température** présente seul une réalité qui varie avec chaque type de four et selon les conditions opératoires adoptées. Toutefois, sur le plan industriel, on retient généralement comme significative du fonctionnement d'un four la **température de sortie** des effluents.

Ces températures varient de **700 à 900° C** en fonction de la nature de la charge à traiter. Pour l'éthane, elles se situent en pratique entre 800 et 850° C alors que pour des hydrocarbures saturés lourds, contenus par exemple dans un gazole, l'opération est conduite, en raison de leur réactivité intrinsèque plus élevée, à un niveau thermique inférieur de 100° C.

D'une manière générale, la température de la paroi métallique du tube est bien supérieure à celle de l'effluent gazeux qui le traverse. Ainsi, pour une température de sortie du four de 884° C, la "température de peau" varie selon les endroits du tube entre 995 et 1 040° C.

I.2.2. Temps de séjour

En raison de l'existence d'un gradient thermique important le long d'un tube de four de pyrolyse, la **notion de temps de séjour** est difficile à appréhender. On est donc souvent amené à définir un **temps équivalent**, qui n'est autre que le temps de séjour requis pour réaliser, dans un réacteur isotherme travaillant à la température de sortie du four, une conversion de la charge identique à celle observée dans le tube de four à température variable. **Dans le cas d'un réacteur isotherme**, la conversion de la charge est reliée au temps de contact par l'équation suivante :

$$\log_e \frac{1}{1 - X_f} = k_1 \theta$$

avec :

– X_f, conversion molaire calculée à partir des débits molaires du réactif à l'entrée $N^o{}_R$ et à la sortie N^f_R du réacteur : $X_f = \dfrac{N^o{}_R - N^f_R}{N^o{}_R}$.

– k_1, constante de vitesse d'ordre 1 pour la température de travail du réacteur.

– θ, temps de séjour donné par le rapport du volume du réacteur v au débit volumique de charge dans les conditions de réaction $D^o{}_R$: $\theta = \dfrac{v}{D^o{}_R}$.

En présence d'un gradient de température, la constante de vitesse k_1 varie entre l'entrée et la sortie du réacteur selon la loi d'Arrhenius :

$$k_1 = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

Dans ces conditions, on obtient :

$$\log_e \frac{1}{1 - X_f} = \int_0^\theta k_1 \, dt = \int_0^\theta Ae^{-\frac{E}{RT}} dt$$

t est le temps de séjour entre l'entrée du réacteur et la section droite, où la température du mélange réactionnel atteint la température T. La définition du gradient thermique sous forme d'une relation T = f (t) permet l'intégration du second membre de cette équation.

Pour un réacteur isotherme fonctionnant à la température finale T_f de sortie du tube de pyrolyse, le temps de séjour équivalent $\theta_{éq.}$ permettant d'atteindre une conversion identique de la charge, est donné par l'équation suivante :

$$\log_e \frac{1}{1 - X_f} = k_{1f} \cdot \theta_{éq.}$$

avec $k_{1f} = Ae^{-\frac{E}{RT_f}}$ constante de vitesse correspondant à la température de sortie four.

Par suite :

$$\log_e \frac{1}{1 - X_f} = \int_0^\theta k_1 \, dt = k_{1f} \cdot \theta_{éq.}$$

Le temps de séjour équivalent $\theta_{éq.}$ a donc pour expression :

$$\theta_{éq.} = \frac{\log_e \frac{1}{1 - X_f}}{k_{1f}} = \frac{\int_0^\theta k_1 \, dt}{k_{1f}}$$

L'importance du temps de séjour est plus grande pour les charges lourdes que pour les charges légères. C'est ainsi que dans le vapocraquage de l'éthane, du propane et, à un degré moindre, du butane, les différences de rendements en produits pour des temps de séjour allant de 0,2 à 1,2 s sont faibles. Par contre, pour les charges liquides, on opère avec des temps de contact de 0,2 à 0,3 s. En théorie, des temps de séjour plus courts encore devraient améliorer la sélectivité en éthylène et propylène, mais un certain nombre de contraintes technico-économiques (résistance des matériaux, coût des fours, etc.) font que la limite inférieure est pratiquement de 0,2 s.

I.2.3. Pression partielle des hydrocarbures et rôle de la vapeur d'eau

Sur le plan thermodynamique, **les réactions de pyrolyse** conduisant aux oléfines légères (craquage et déshydrogénation) **sont plus avancées à basse pression,** domaine où les réactions de condensation sont fortement défavorisées. C'est pourquoi les tubes de four opèrent, compte tenu des pertes de charge inhérentes à la circulation du mélange réactionnel, à des pressions de sortie voisines de la pression atmosphérique.

Par ailleurs, la vitesse des réactions secondaires de condensation est beaucoup plus fortement influencée par la teneur en hydrocarbures du mélange réactionnel que celle des

réactions primaires qui répondent sensiblement à un ordre 1 par rapport aux réactifs. Une diminution de la pression partielle en hydrocarbures, **par dilution à la vapeur d'eau** par exemple, réduit la vitesse de l'ensemble des réactions mais elle contribue également à améliorer sensiblement la sélectivité de la pyrolyse en faveur des oléfines légères recherchées. Outre ce rôle proprement cinétique, la vapeur d'eau exerce un certain nombre d'autres effets bénéfiques :

. **Apport de calories** lors de l'introduction de la vapeur d'eau dans la charge.

. **Diminution** dans la section réactionnelle **de la quantité de chaleur à fournir par mètre linéaire de tube.**

. **Contribution à l'élimination partielle des dépôts de coke** dans les tubes de four par réaction avec la vapeur d'eau :

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$$

Compte tenu du niveau thermique très élevé (1 000° C) exigé, cette transformation ne joue toutefois qu'un rôle mineur dans le décrassage des tubes de pyrolyse.

L'utilisation de la vapeur d'eau entraîne aussi certains inconvénients qui imposent une valeur limite à sa teneur dans la charge. Il faut en effet la chauffer à la température de réaction ; sa présence augmente le volume réactionnel requis et par suite les investissements au niveau des fours ; enfin, sa séparation des effluents hydrocarbonés nécessite des surfaces de condensation très importantes et se traduit par des consommations d'utilités élevées.

La quantité de vapeur d'eau employée, normalement exprimée en poids de vapeur par poids de charge, dépend de la masse moléculaire des hydrocarbures traités. De l'ordre de 0,25 à 0,40 pour l'éthane, elle atteint, pour les coupes pétrolières dont la tendance à donner des sous-produits lourds est beaucoup plus marquée, 0,50 à 1 t/t de charge.

Pour une matière première donnée, la composition des effluents réactionnels est bien entendu liée aux variables : température, temps de séjour, pression et taux de dilution par la vapeur d'eau. Au niveau de la réalisation industrielle, l'optimisation individuelle de ces paramètres conduit le plus souvent à des impératifs contradictoires ; aussi la solution retenue est-elle généralement le résultat d'un compromis dans le choix du dessin du four d'une part et des conditions opératoires d'autre part. Cependant, on cherche à exprimer l'influence globale de ces facteurs sur les performances de la section réactionnelle à l'aide d'une grandeur représentative susceptible d'indiquer **la plus ou moins grande sévérité** du traitement.

A cet égard, les unités industrielles sont dites fonctionner à basse, moyenne, haute ou très haute sévérité.

I.2.4. Analyse de la notion de sévérité

La définition de la sévérité varie suivant les constructeurs et elle peut être différente selon la nature des hydrocarbures traités.

Ainsi, dans le cas du vapocraquage d'éthane ou de propane, il est commode de traduire la sévérité des conditions opératoires en terme de **conversion de la charge** X_f.

Dans le traitement des coupes pétrolières liquides de composition très complexe, on utilise généralement le **degré de gazéification de la charge,** mesuré par le rendement pondéral en produits légers comprenant 3 atomes de carbone et moins (coupe C_3^-).

A cette appréciation globale, les détenteurs de procédés se sont efforcés de substituer une analyse plus fine de la sévérité de marche d'un four de pyrolyse fonctionnant sur charge complexe.

Parmi les grandeurs ainsi dégagées, on peut citer pour le traitement des naphtas le M.C.P. (Molecular Collision Parameter), basé sur des considérations dérivées de la théorie cinétique des gaz et développé par Wall et Witt de Selas Corporation, et surtout le **K.S.F. (Kinetic Severity Function),** proposé par Zdonik et col. de Stone et Webster Engineering.

L'indice K.S.F. de sévérité est défini comme une fonction logarithmique de la conversion X_f d'un hydrocarbure témoin présent dans la charge. Zdonik a choisi le **n-pentane,** composé toujours présent dans les naphtas, et qui offre l'avantage de ne pouvoir se former dans la pyrolyse des autres composants par réaction secondaire.

Le simple dosage du n-pentane à l'entrée et à la sortie du four fournit la valeur de la conversion X_f. On en déduit, d'une part le K.S.F. :

$$\text{K.S.F.} = \log_e \frac{1}{1 - X_f}$$

d'autre part le temps de séjour équivalent :

$$\log_e \frac{1}{1 - X_f} = \text{K.S.F.} = k_{1f}\, \theta_{\acute{e}q.} \qquad \text{soit } \theta_{\acute{e}q.} = \frac{\text{K.S.F.}}{k_{1f}}$$

L'indice de sévérité permet une évaluation approchée de la conversion par craquage thermique des autres hydrocarbures de la charge à l'aide de relations du type :

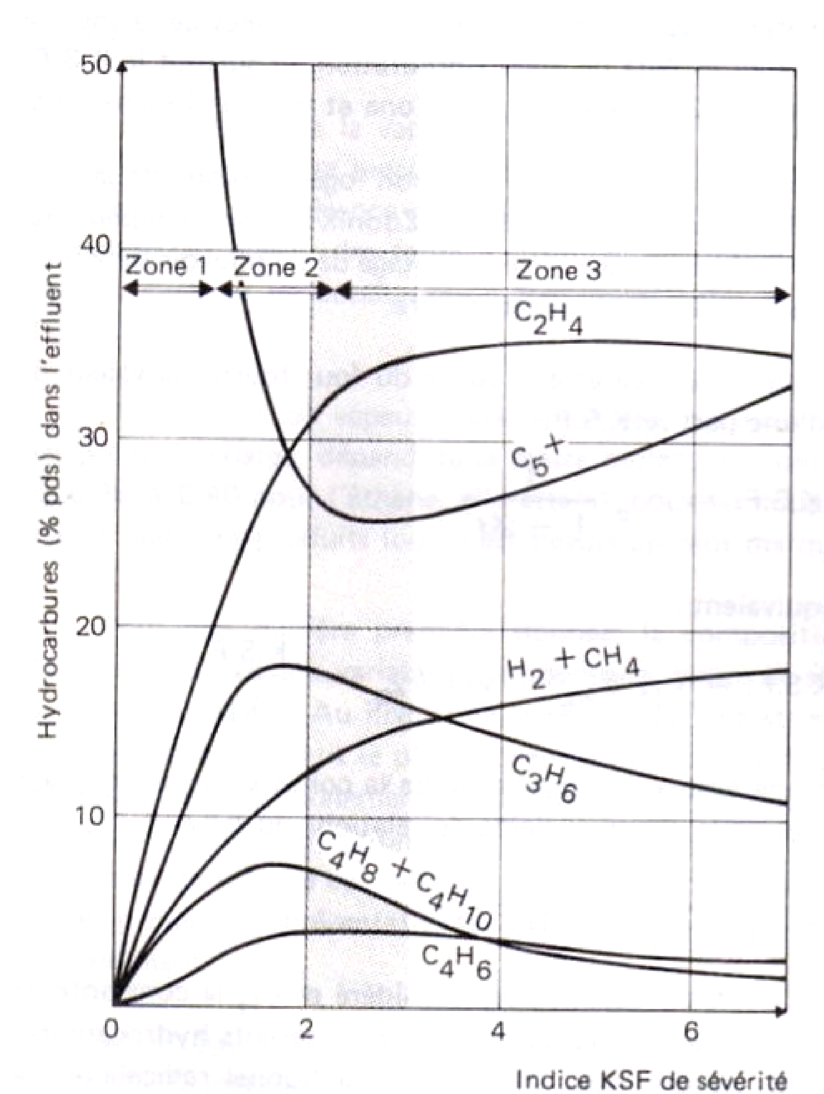
$$\log_e \frac{1}{1 - X'_f} = k'_{1f}\, \theta_{\acute{e}q.}$$

dans lesquelles X'_f représente la conversion du composé considéré et k'_{1f} la constante de vitesse de sa transformation. Ce calcul suppose toutefois que les différents hydrocarbures réagissent de manière indépendante, ce qui, pour un schéma réactionnel radicalaire, ne constitue bien entendu qu'une approximation très grossière.

Dans le cas des gazoles, la sévérité du traitement peut toujours être définie par le rendement en éthylène ou en C_3^-. Mais en raison de leur constitution complexe, très variable selon l'origine des pétroles bruts dont ils sont issus, et de leur tendance prononcée à favoriser la formation de coke, il est très difficile d'établir des corrélations permettant de prévoir les productions relatives des divers autres hydrocarbures, et par conséquent de définir, comme pour les naphtas, une grandeur ou un indice suffisamment général et représentatif.

Il convient en effet de souligner que la sévérité du vapocraquage agit non seulement sur la conversion de la charge et le rendement global en produits C_3^-, mais aussi sur la **distribution des divers composés obtenus.** Ainsi que l'illustre la figure II.6 dans le cas de la pyrolyse de naphtas, les résultats sont les suivants :

— A basse et moyenne sévérités, les réactions primaires de craquage et de déshydrogénation sont prédominantes ; elles provoquent une augmentation rapide des rendements en méthane, éthylène, propylène et hydrocarbures à 4 atomes de carbone (coupe C_4).



Les résultats sont obtenus à charge donnée pour un temps de séjour et une pression partielle en hydrocarbures constante. La sévérité, qui varie avec le profil de température, est mesurée par l'indice KSF ; la zone avec pointillés correspond au domaine habituel de fonctionnement des unités industrielles.

Fig. II.6.
Pyrolyse de naphta.
Evolution typique de la composition des effluents en fonction de la sévérité de l'opération.

Parallèlement, on enregistre une diminution marquée des hydrocarbures comptant 5 atomes de carbone et plus (coupe C_5^+) qui traduit une conversion plus poussée des constituants de la charge en produits légers.

— Vers les très hautes sévérités, les rendements en méthane et éthylène plafonnent alors que ceux en propylène et en coupe C_4 passent par un maximum puis diminuent. En conséquence, le rapport des rendements en éthylène et en propylène augmente avec la sévérité qui favorise donc la formation d'éthylène. La production relative de coupe C_5+, pour sa part, passe par un minimum puis, aux sévérités très élevées, tend à s'accroître. Cette évolution inverse des rendements en coupes C_3–C_4 et en essence C_5^+ dénote l'intervention des réactions secondaires de condensation, qui réalisent la conversion partielle de produits légers insaturés en composés plus lourds aromatiques.

I.3. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA CHARGE SUR LES PERFORMANCES DE L'UNITE

Les charges utilisées en pyrolyse sont assez variées et vont des hydrocarbures saturés légers comme l'éthane, le propane ou encore des mélanges éthane-propane jusqu'aux coupes pétrolières plus ou moins lourdes telles que le naphta pétrochimique et les gazoles légers ou lourds. La situation est à cet égard nettement en faveur des hydrocarbures légers aux Etats-Unis, pays riche en gaz naturels associant au méthane l'éthane et le propane, qui utilise encore majoritairement ces derniers pour la fabrication de l'éthylène. Au contraire, en Europe et au Japon, ce sont traditionnellement les coupes pétrolières qui assurent l'alimentation des vapocraqueurs (tableau II.1).

Tableau II.1

Répartition des charges de vapocraquage en 1981 (en % pds)

Nature des charges	Europe de l'Ouest	Amérique du Nord	Japon	Monde
Naphta	77	19	92	54
Gazoles	12	11	–	14
Hydrocarbures légers ex gaz naturel et gaz de raffinerie	11	70	8	32
Total	100	100	100	100

Le tableau II.2 fournit les rendements en produits de pyrolyse pour différentes charges traitées à très haute sévérité avec recyclage à l'entrée de la section réactionnelle de l'éthane obtenu ou non transformé ; celui-ci constitue en effet une matière première de choix pour la formation d'oléfine légère. On note que la production relative d'éthylène diminue à mesure que la charge devient plus lourde. On constate aussi que le rapport des rendements en éthylène et propylène (rapport C_2/C_3) décroît régulièrement de l'éthane aux gazoles, alors que le pourcentage en essence (coupe C_5–200° C) s'accroît parallèlement. Quant au rendement en butadiène, dans le traitement des fractions pétrolières liquides, il varie peu avec la nature de ces charges.

Tableau II.2

Influence de la nature de la charge sur les rendements du vapocraquage (en % pds)

Produits \ Charges	Ethane	Propane	Butane	Naphta moyen	Gazole atm.	Gazole sous vide
Hydrogène 95 % vol.	8,8	2,3	1,6	1,5	0,9	0,8
Méthane	6,3	27,5	22,0	17,2	11,2	8,8
Ethylène	77,8	42,0	40,0	33,6	26,0	20,5
Propylène	2,8	16,8	17,3	15,6	16,1	14,0
Butadiène	1,9	3,0	3,5	4,5	4,5	5,3
Autres C_4	0,7	1,3	6,8	4,2	4,8	6,3
Essence C_5–200	1,7	6,6	7,1	18,7	18,4	19,3
. Benzène	0,9	2,5	3,0	6,7	6,0	3,7
. Toluène	0,1	0,5	0,8	3,4	2,9	2,9
. C_8 aromatiques	–	–	0,4	1,8	2,2	1,9
. Non aromatiques	0,7	3,6	2,9	6,8	7,3	10,8
Fuel	–	0,5	1,7	4,7	18,1	25,0

Les valeurs indiquées sont obtenues à très haute sévérité après recyclage aux fours de l'éthane ou/et du propane non transformé ou formé dans la pyrolyse.

I.3.1. Vapocraquage d'éthane, de propane et de butane

Comme l'indique le tableau II.2, l'éthane donne des rendements élevés en éthylène ; cependant, la sélectivité diminue lorsque la conversion augmente. En pratique, on opère à 60 % de conversion par passe environ, ce qui conduit après recyclage à un rendement molaire voisin de 80 %.

Dans le cas du propane, les deux principaux produits sont l'éthylène et le propylène.

En pratique, on opère avec des avancements de 70 à 90 % selon le rapport éthylène/propylène recherché. A 90 % de conversion par passe, on obtient après recyclage de l'éthane un rendement final en éthylène de 45 % mole environ, celui en propylène variant de 26 % pour 75 % de conversion par passe à 16 % mole pour 90 %.

A l'heure actuelle, le butane intervient également en complément des charges liquides de vapocraquage. Considéré isolément à très haute sévérité (95 % de conversion), il permet après recyclage de l'éthane un rendement final de 35 % mole en éthylène.

I.3.2. Vapocraquage de naphta

Par naphta, on désigne une coupe pétrolière dont les constituants les plus légers ont 5 atomes de carbone et dont le point d'ébullition final peut aller jusqu'à 200° C environ. On distingue, selon leurs températures de distillation, les naphtas courts dont le point d'ébullition final est compris entre 100 et 140° C et les naphtas longs dont le point d'ébullition final est situé vers 200–220° C.

Le tableau II.3 présente les caractéristiques physico-chimiques principales de quelques coupes "naphta" tirées des bruts Kirkuk et Hassi-Messaoud. Le vapocraquage des naphtas fournit une très grande variété de produits depuis l'hydrogène jusqu'à des fractions liquides lourdes très aromatiques.

Tableau II.3

Caractéristiques physico-chimiques de divers naphtas

Brut	d_4^{15}	Coupe TBP (° C)	% vol.	d_4^{15}	Composition (% vol.)		
					P	N	A
Kirkuk	0,844	C_5–132	17,47	0,696	77,1	20,5	2,4
		C_5–173	26,49	0,722	69,8	22,4	7,8
		132–173	9,02	0,771	56,0	26,0	18,0
Hassi-Messaoud	0,803	C_5–132	29,94	0,703	72,6	22,8	4,6
		C_5–173	36,45	0,725	65,7	26,1	8,2
		132–173	11,53	0,773	51,0	33,0	16,0

Les deux premières colonnes donnent le brut d'origine et sa densité, la troisième indique l'intervalle de distillation du naphta sur la courbe TBP, la quatrième fournit le rendement en volume du naphta par rapport au brut, tandis que la densité du naphta (à 15° C comme celle du brut) figure dans la cinquième colonne. Enfin, la dernière partie du tableau détaille la composition chimique du naphta en paraffines (P), naphtènes (N) et aromatiques (A).

Le tableau II.4 donne à diverses sévérités une répartition type des composés obtenus, qui tient compte ou non du recyclage de l'éthane formé ; une telle opération, justifiée par le fait que cet hydrocarbure constitue une matière première privilégiée de la production d'éthylène, doit, pour répondre aux conditions optimales requises, s'effectuer dans des fours particuliers. Les corrélations liant les variables opératoires aux rendements des principaux produits ne sont valables que pour un type de four déterminé. Cependant, si les valeurs absolues de ces modèles ne sont pas comparables d'une installation à l'autre, le sens des variations demeure.

Tableau II.4

Vapocraquage de naphta.
Rendements (% pds) en produits de pyrolyse en fonction de la sévérité

Sévérité	Moyenne		Haute		Très haute	
Recyclage C_2H_6	Sans	Avec	Sans	Avec	Sans	Avec
H_2	14,9	15,5	0,8	0,9	17,8	18,1
CH_4			14,1	15,2		
C_2H_4	18,3	24,4	23,5	28,5	30,0	33,4
C_2H_6	7,5	–	6,2	–	4,2	–
C_3H_6	19,2	19,5	17,5	17,5	17,5	17,8
C_3H_8			0,8	0,8		
C_4H_6	3,1	3,1	3,2	3,2	4,0	4,0
Autres C_4	9,1	9,6	7,2	7,2	5,7	5,7
Essence	24,9	24,9	22,6	22,6	16,1	16,3
Lourds	3,0	3,0	4,1	4,1	4,7	4,7

Ainsi, pour un four donné, on peut isoler l'**influence de la température de pyrolyse** en maintenant constants le temps de séjour et la teneur en vapeur d'eau. A mesure que la température de sortie du four augmente (tableau II.5), le rendement en éthylène croît alors que ceux en propylène et essence de vapocraquage (coupe C_5–200° C) diminuent. A température très élevée, le **temps de séjour** devient le facteur le plus important. En ce qui concerne le rendement en éthylène, à chaque température de sortie du four correspond un optimum, comme l'illustre la figure II.7. Actuellement, pour atteindre les meilleurs rendements en éthylène, on opère à haute sévérité, c'est-à-dire vers 850° C, et les temps de séjour sont compris entre 0,2 et 0,4 s. On est toutefois limité dans le recours aux très hautes sévérités par la formation prohibitive de coke qui conduit à une augmentation de la fréquence des opérations de décokage.

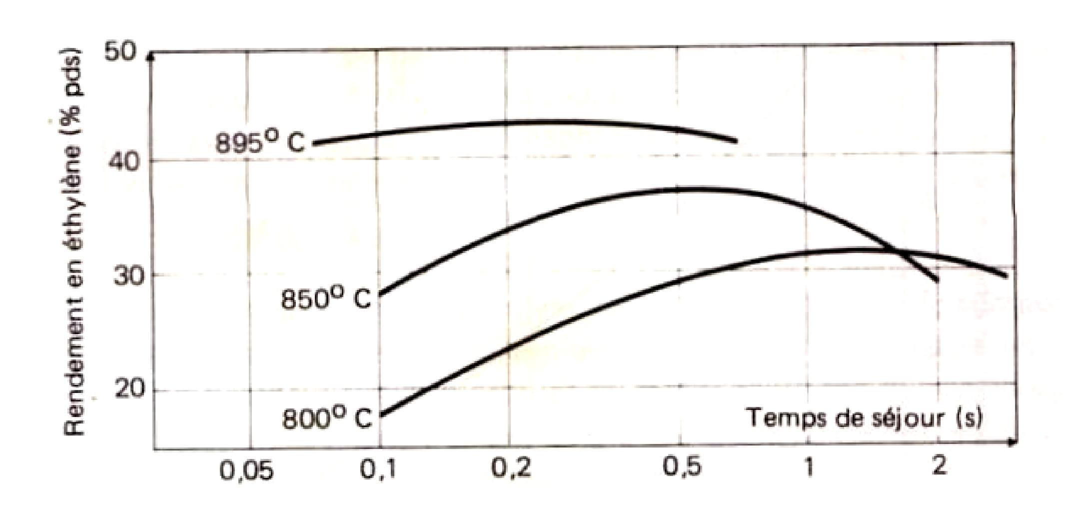


Fig. II.7.
Pyrolyse de naphta. Influence de la température et du temps de séjour sur le rendement en éthylène.

Tableau II.5

Vapocraquage de naphta.
Influence de la température de sortie four sur les rendements

Température (° C) de sortie four	815	835	855
H_2	0,66	0,74	0,81
CH_4	13,82	15,65	17,40
C_2H_4	24,71	27,06	29,17
C_3H_6	17,34	16,28	14,44
C_4H_6	4,18	4,17	3,99
C_6H_6	4,89	5,90	7,08
C_5–200	22,64	20,89	20,01

Caractéristiques du naphta. Intervalle de distillation : 35-160° C ; composition chimique (en % vol.) : paraffines 80, naphtènes 15, aromatiques 5 ; taux de dilution par la vapeur d'eau : 0,60.
Les rendements en différents produits de pyrolyse sont exprimés en % pds par rapport à la charge.

On constate enfin que, pour une même sévérité, le rendement en éthylène décroît à mesure que la **pression partielle en hydrocarbures** augmente (Fig. II.8a).

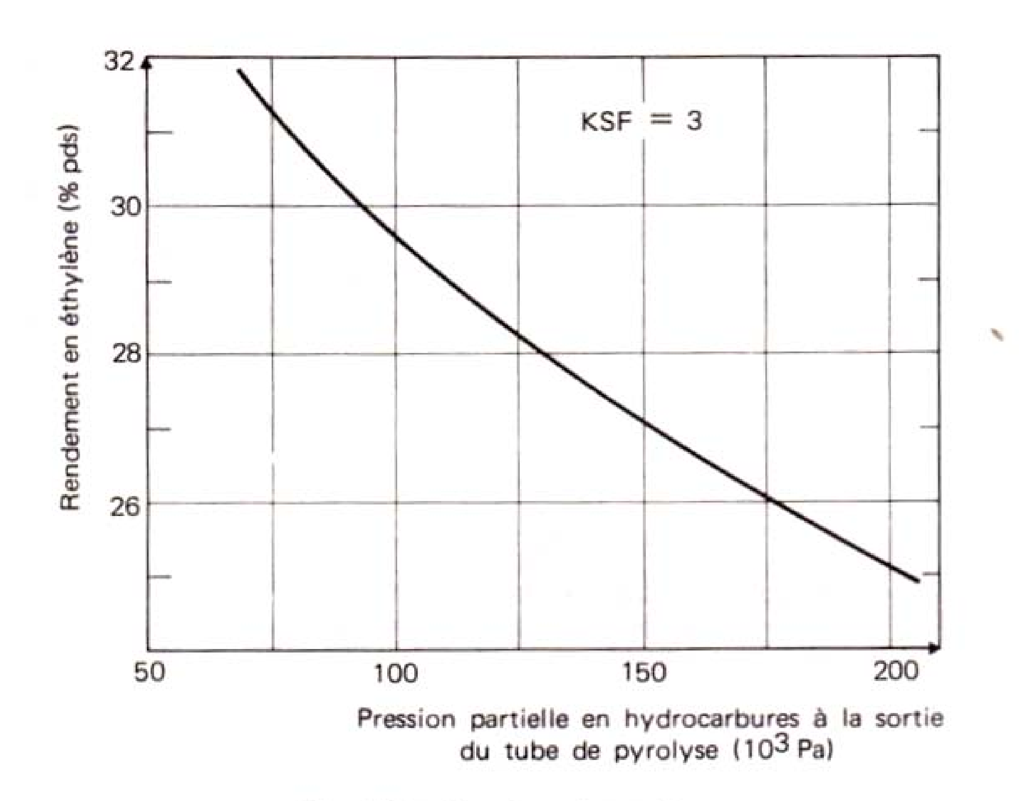


Fig. II.8 a. Pyrolyse de naphta.
Influence sur le rendement pondéral en éthylène de la pression partielle en hydrocarbures.
(Les résultats sont obtenus sur une charge donnée, pour un temps de séjour et une sévérité constants).

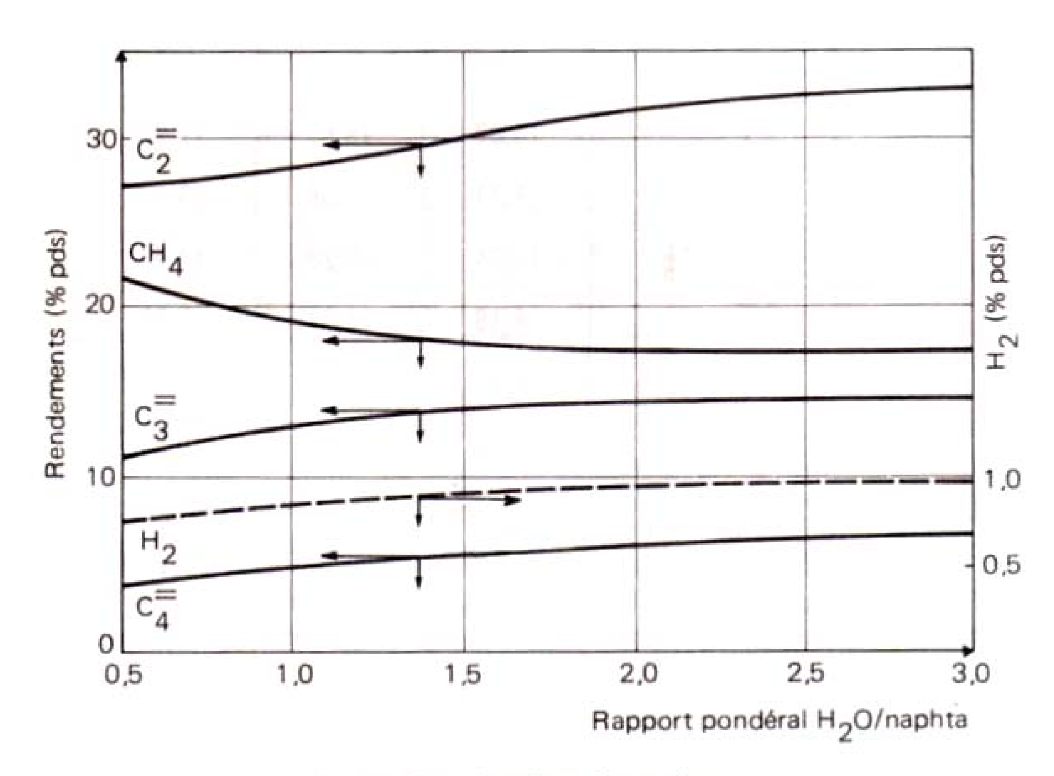


Fig. II.8 b. Pyrolyse de naphta.
Influence sur le rendement pondéral en éthylène du rapport pondéral H_2O/naphta (taux de dilution).

On ajuste cette pression partielle, optimisant ainsi le rendement en éthylène, par dilution du mélange réactionnel à la vapeur d'eau. Comme le montre la figure II.8 b, il serait préférable d'opérer avec des rapports H_2O/naphta supérieurs à 2. En fait, pour des raisons économiques, on se limite généralement à une valeur de l'ordre de 0,5 à 0,6 t de vapeur d'eau par tonne de naphta.

Les rendements en produits de pyrolyse sont aussi fonction de la **composition chimique** du naphta utilisé. La stabilité thermique des hydrocarbures croît en effet dans l'ordre : paraffines, naphtènes, hydrocarbures aromatiques et elle décroît lorsque la longueur de chaîne augmente. On observe donc en général que le rendement en éthylène, ainsi qu'en propylène, est d'autant plus élevé que le naphta de départ est riche en paraffines.

I.3.3. Vapocraquage de gazole

Comme les naphtas, les gazoles sont des fractions pétrolières liquides caractérisées en particulier par leur intervalle de distillation. On distingue les gazoles légers ou "atmosphériques", distillant entre 250 et 350° C, des gazoles lourds ou "sous vide", de points d'ébullition compris entre 350 et 450, voire 500° C.

Du fait de la pénurie en naphta et de l'excédent croissant de coupes pétrolières plus lourdes, le vapocraquage de gazole, jusqu'à présent peu pratiqué, constitue une solution de plus en plus recherchée pour répondre aux besoins de la pétrochimie.

La distribution des produits issus d'une telle opération est nettement différente de celle obtenue à partir de naphta. La raison principale est "l'aromaticité" prononcée des gazoles qui influe sur le rendement maximal en éthylène. D'ailleurs, ce paramètre peut sensiblement varier d'un gazole à un autre, ce qui, à conditions opératoires comparables, explique en partie les écarts importants observés dans la répartition des hydrocarbures formés. La société Stone et Webster a pour sa part établi une corrélation entre le B.M.C.I. (Bureau of Mines Correlation Index) des gazoles et le rendement maximal en éthylène. Le B.M.C.I., créé en 1940, représente en effet un "indice d'aromaticité" défini par la relation suivante :

$$\text{B.M.C.I.} = \frac{87\,552}{\text{VABP } (^{\circ}\text{R})} + 473{,}5 \cdot (\text{SP.GR.}) - 456{,}8$$

avec :

VABP (° R) = Volume Average Boiling Point ou température volumétrique moyenne d'ébullition en degrés Rankin.

SP.GR. = Specific Gravity 60° F/60° F ou densité 15,6° C/15,6° C.

Ainsi que l'indique la figure II.9, les productions d'éthylène et d'hydrogène diminuent lorsque l'aromaticité du gazole de charge augmente ; celle du fuel (fraction supérieure

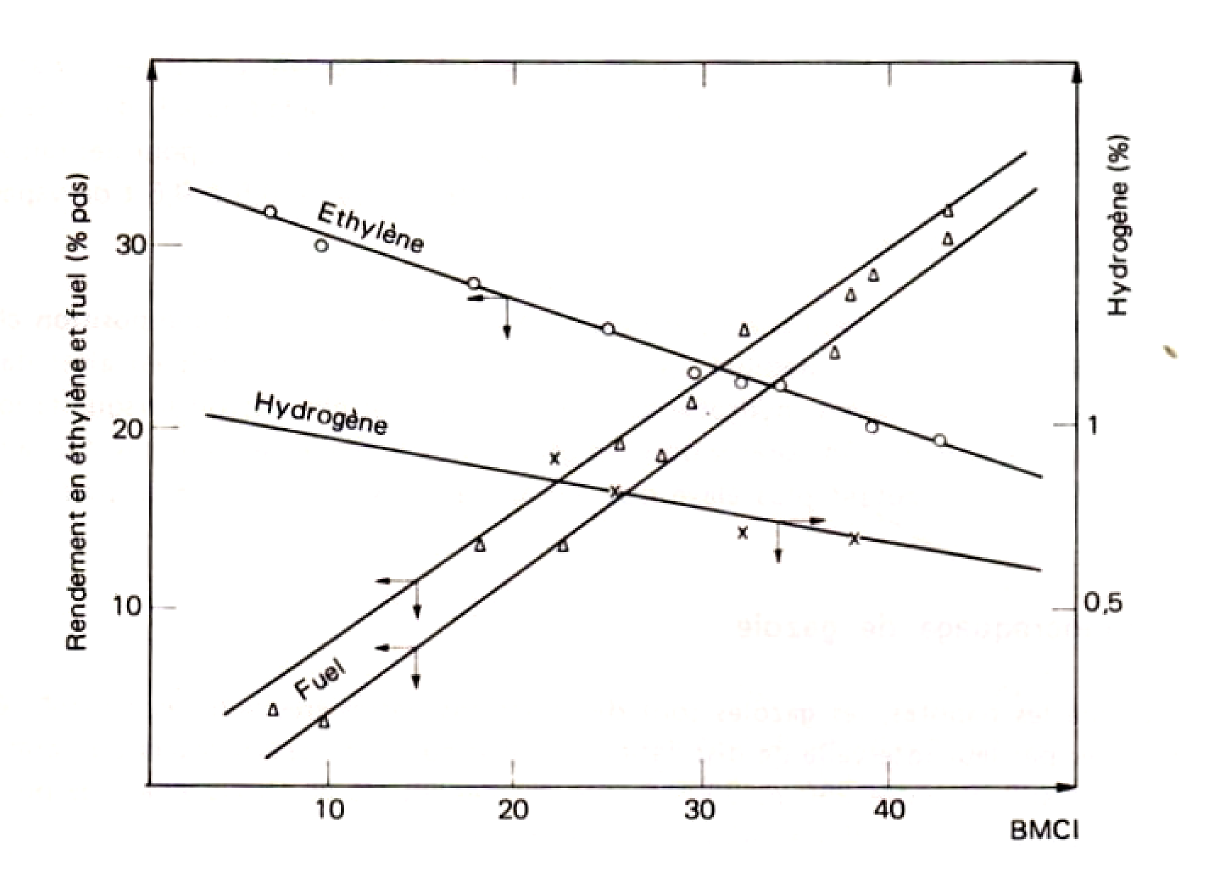


Fig. II.9. Vapocraquage des gazoles.
Rendement maximal en éthylène (sans recyclage d'éthane) en fonction du B.M.C.I.

à 200° C) au contraire s'accroît. Le tableau II.6 donne une distribution type des produits obtenus par vapocraquage d'un gazole et d'un distillat atmosphériques, par comparaison avec la répartition résultant de la transformation d'un naphta, tout en faisant ressortir par ailleurs l'influence de la sévérité du traitement. On y relève la diminution sensible de la production d'éthylène pour les gazoles qui, selon les conditions opératoires, s'établit entre 20 et 26 % poids de la charge, et l'augmentation très nette de celle du fuel qui atteint des pourcentages aussi élevés.

Une étude de Linde compare, dans le cas précis d'un naphta de densité $d_4^{15} = 0,713$ et d'un gazole atmosphérique de densité $d_4^{15} = 0,841$, les performances obtenues dans un même four avec ces deux charges, à diverses sévérités de traitement, notion définie ici par le rapport pondéral propylène/éthylène produits (Fig. II.10). La comparaison est faite, non pas en pourcentages relatifs, mais en quantités relatives de chacun des constituants (y compris la charge), pour une même production d'éthylène et par suite de propylène.

D'une manière générale, il ressort de ces analyses que le vapocraquage de gazole engendre moins de constituants légers que le traitement du naphta et plus de produits lourds, ces derniers ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques accrue. Ainsi, la coupe C_5–200° C voit croître la concentration en BTX (benzène majoritaire) ; de même, le fuel (fraction supérieure à 200° C) présente un caractère aromatique plus prononcé. Cette

Tableau II.6

Rendements types du vapocraquage de charges liquides à basse et haute sévérités

Caractéristiques de la charge	Naphta de Koweit		Gazole de Koweit		Distillat sous vide de Es Sider	
d_4^{15}	0,713		0,832		0,876	
Température d'ébullition (°C)	30-170		230-330		300-540	
H_2 (% pds)	15,2		13,7		13,0	
Aromatiques (% pds)	7		24		28	
Rendement (% pds) Sévérité	Basse	Haute	Basse	Haute	Basse	Haute
CH_4	10,3	15,0	8,0	13,7	6,6	9,4
C_2H_4	25,8	31,3	19,5	26,0	19,4	23,0
C_2H_6	3,3	3,4	3,3	3,0	2,8	3,0
C_3H_6	16,0	12,1	14,0	9,0	13,9	13,7
C_4H_6	4,5	4,2	4,5	4,2	5,0	6,3
C_4H_8	7,9	2,8	6,4	2,0	7,0	4,9
BTX	10,0	13,0	10,7	12,6	18,9	16,9
C_5–200° C (sauf BTX)	17,0	9,0	10,0	8,0		
Fuel	3,0	6,0	21,8	19,0	25,0	21,0
H_2, C_2H_2, C_3H_4, C_3H_8	2,2	3,2	1,8	2,5	1,4	1,8
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

particularité le rend d'ailleurs incompatible avec les fuels de distillation directe : le mélange provoque des dépôts d'asphaltènes et autres constituants à noyaux aromatiques condensés. Aussi en brûle-t-on une partie dans l'installation même, puisque la production de méthane est insuffisante pour assurer l'autonomie énergétique de l'unité. Le reste est utilisé soit comme combustible, soit comme charge pour la fabrication de coke pour électrodes ou de noir de carbone. Mais la qualité des produits obtenus le rend souvent impropre pour de telles applications.

Un autre problème posé par le vapocraquage de gazole est la teneur en soufre habituellement importante de cette coupe pétrolière. En effet, au cours de l'opération, le tiers environ du soufre est éliminé sous forme de H_2S dans la section froide du procédé ; le reste se retrouve dans la fraction 200° C^+ à des concentrations 2 à 3 fois supérieures à celles de l'alimentation, incompatibles avec les réglementations actuelles sur la pollution.

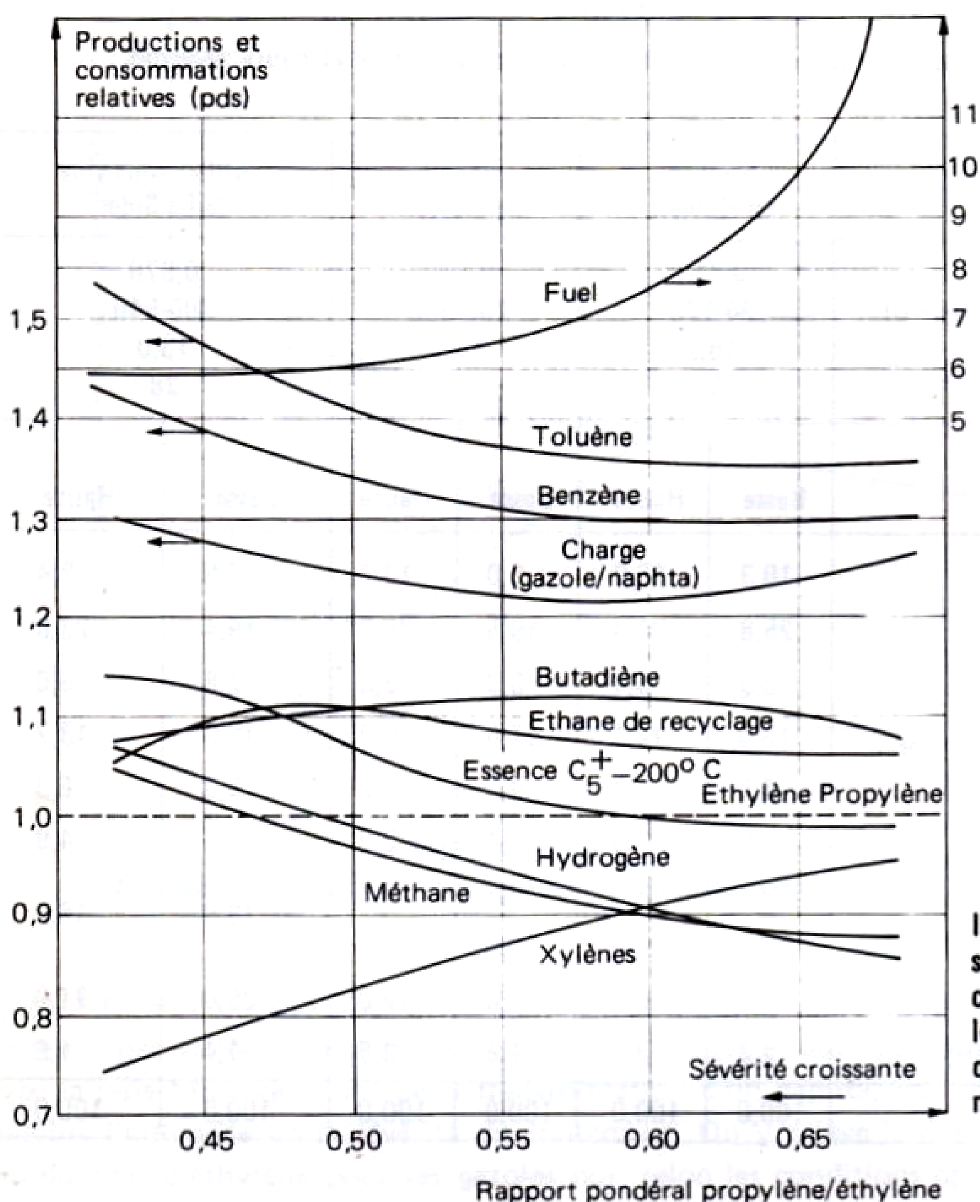


Fig. II.10.
Influence de la sévérité sur les productions et consommations pondérales relatives de vapocraquages de gazole et de naphta.

Les fours à très court temps de séjour (Short Residence Time développé par Lummus) s'adaptent particulièrement bien au craquage des gazoles par leur diamètre de tubes plus grand que celui des équipements habituels, la faible pression partielle de vapeur et la diminution du cokage.

I.3.4. Vapocraquage de pétrole brut

L'augmentation du prix du naphta a conduit certaines compagnies pétrolières à envisager le craquage direct du pétrole brut, sans fractionnement préalable. Dans ce cas, de nombreux problèmes technologiques surgissent, dus avant tout à la très grande

complexité de la charge. Ainsi, la teneur en cendres, nulle dans les coupes pétrolières issues de distillation directe, varie dans les bruts de 0,01 à 0,1 % poids selon leur origine. La teneur en asphaltènes devient très importante et peut aller jusqu'à 20 % poids. Le soufre aussi, en concentration généralement comprise entre 0,1 et 5 % poids, oblige à une désulfuration préalable qui n'est pas nécessaire dans le cas des naphtas. Il faut ajouter que le rapport atomique H/C du brut (1,4 à 1,9) est faible comparé à celui du naphta (2,0 à 2,3) ; la conséquence en est une mauvaise adaptation de la charge à la production d'éthylène. Par ailleurs, même en sélectionnant des bruts paraffiniques mieux appropriés, il se forme des quantités importantes de coke, nécessitant de fréquents décokages, et de nombreux sous-produits imposant d'effectuer des recyclages.

Malgré ces difficultés, trois procédés ont été développés au cours des dernières années visant à utiliser pour la production d'éthylène soit le brut total, soit des charges lourdes tels des bruts entiers désasphaltés. Il s'agit des procédés de Carbide/Kureha/Chiyoda, Dow et Kunigi/Kunii.

Le tableau II.7 donne les rendements en produits de pyrolyse de ces trois nouveaux procédés.

Tableau II.7

Rendements de pyrolyse obtenus par les procédés nouveaux de craquage

Rendements (% pds)	Procédé A.C.R. (Carbide/Kureha/Chiyoda)	Procédé Dow	Procédé K.K. Mark-I
Hydrogène	2,4	ϵ	0,5
Méthane	8,9	14,0	8,9
Acétylène	4,2	2,3	0,2
Ethylène	31,8	25,2	14,4
Ethane	1,7	1,9	2,3
Propylène	6,1	8,3	7,6
Acétyléniques C_3			
Autres C_9–	2,3	1,0	0,2
C_4	3,5	6,6	4,3
Essence de pyrolyse naphta	10,9	23,2	7,7
Fuel-oil/goudrons	24,1	15,7	52,3
$H_2S/CO/CO_2$	4,1	1,8	1,6
Total	100,0	100,0	100,0
Alimentation	Brut arabe léger (entier)	Brut non identifié	Résidu sous vide khafji

On constate la faible production de propylène par rapport au vapocraquage de naphta, la coproduction importante d'acétylène allant jusqu'à près de 150 kg par tonne d'éthylène au lieu de 15 kg/t dans le vapocraquage de naphta, enfin la formation importante de fuel et de goudrons.

Le procédé Kureha, développé conjointement avec Union Carbide et Chiyoda, met en œuvre un réacteur de craquage élaboré (Advanced Cracking Reactor : A.C.R.).

Le plasma à haute température utilisé dans le réacteur est engendré par la combustion, en présence d'oxygène, d'un combustible liquide ou gazeux suivie de l'injection de vapeur surchauffée dans les produits de combustion. La vapeur refroidit les gaz chauds jusqu'à une température approximative de 2 000° C et sert de diluant pour la charge hydrocarbonée introduite dans le réacteur. La charge est préchauffée avant injection dans le plasma à haute température où un craquage adiabatique se produit.

Après un temps de séjour d'environ 0,020 s, les produits de la réaction quittent la zone réactionnelle à environ 900° C et subissent une trempe rapide par injection d'huile lourde dans un réfrigérant de trempe mis au point par la société Ozaki et qui permet de produire de la vapeur haute pression. L'huile de trempe est récupérée et recyclée, tandis que les effluents de craquage sont fractionnés pour séparer l'essence et les goudrons. Les produits gazeux sont ensuite traités dans un système spécial de compression et de traitement nécessaire pour l'élimination de quantités importantes d'acétylène, de CO_2 et de H_2S obtenues dans le procédé. Le reste de la section de récupération est conventionnel.

Le procédé Dow utilise également un plasma à haute température. Le rendement en éthylène varie selon les conditions opératoires et les charges entre 22 et 25 % poids.

Le procédé Kunigi/Kunii (K.K.) utilise un lit fluidisé porté à haute température pour craquer des résidus sous vide. L'installation est très semblable à celle des unités de cokage en lit fluide ou de craquage catalytique. Dans le procédé de base nommé Mark-I, on faisait circuler du coke porté à 750° C. Le rendement en éthylène n'était que de 14 % poids, alors que celui des goudrons et du coke, fortement sulfurés, atteignait 52 % poids. Le procédé Mark-II utilise des billes de céramique chaudes permettant de monter la température à 800° C. Il donne beaucoup moins de goudrons, mais, par contre, il se forme de telles quantités d'hydrogène et de CO que la purification de l'éthylène n'est plus économique. Des modifications de ce procédé ont finalement conduit au procédé K.K.-Idemitsu Syngas Process actuellement envisagé pour la production du gaz de synthèse.

I.4. MISE EN ŒUVRE INDUSTRIELLE DU VAPOCRAQUAGE

La complexité d'une unité de vapocraquage est en grande partie liée à la nature de la charge traitée. Cependant, parmi les diverses possibilités, le choix du naphta offre le cas d'étude le plus complet et par suite le plus représentatif. En effet, d'une part cette coupe pétrolière constitue une des matières premières les plus utilisées pour la production d'éthylène, d'autre part son traitement comprend, par recyclage dans des fours particuliers, celui de l'éthane.

D'une manière générale, une installation de vapocraquage comporte deux sections principales : l'une, dite chaude, réalise la pyrolyse de la charge et la mise en condition de l'effluent, l'autre, dite froide, assure la séparation et la purification des produits formés.

La figure II.11 présente un schéma très simplifié d'un tel ensemble dans le cas d'un traitement de naphta. Il se compose d'un certain nombre de fours, de chaudières de trempe et d'un train de fractionnement très complexe. La charge hydrocarbonée entre dans la **section chaude** de l'unité par la zone de convection du four où elle est préchauffée (partie 1), puis elle est mélangée à la vapeur d'eau également préchauffée dans cette même zone ; les hydrocarbures et l'eau traversent alors la zone de radiation du four (partie 2), où s'effectuent la montée rapide en température et les réactions de pyrolyse. A la sortie du four,

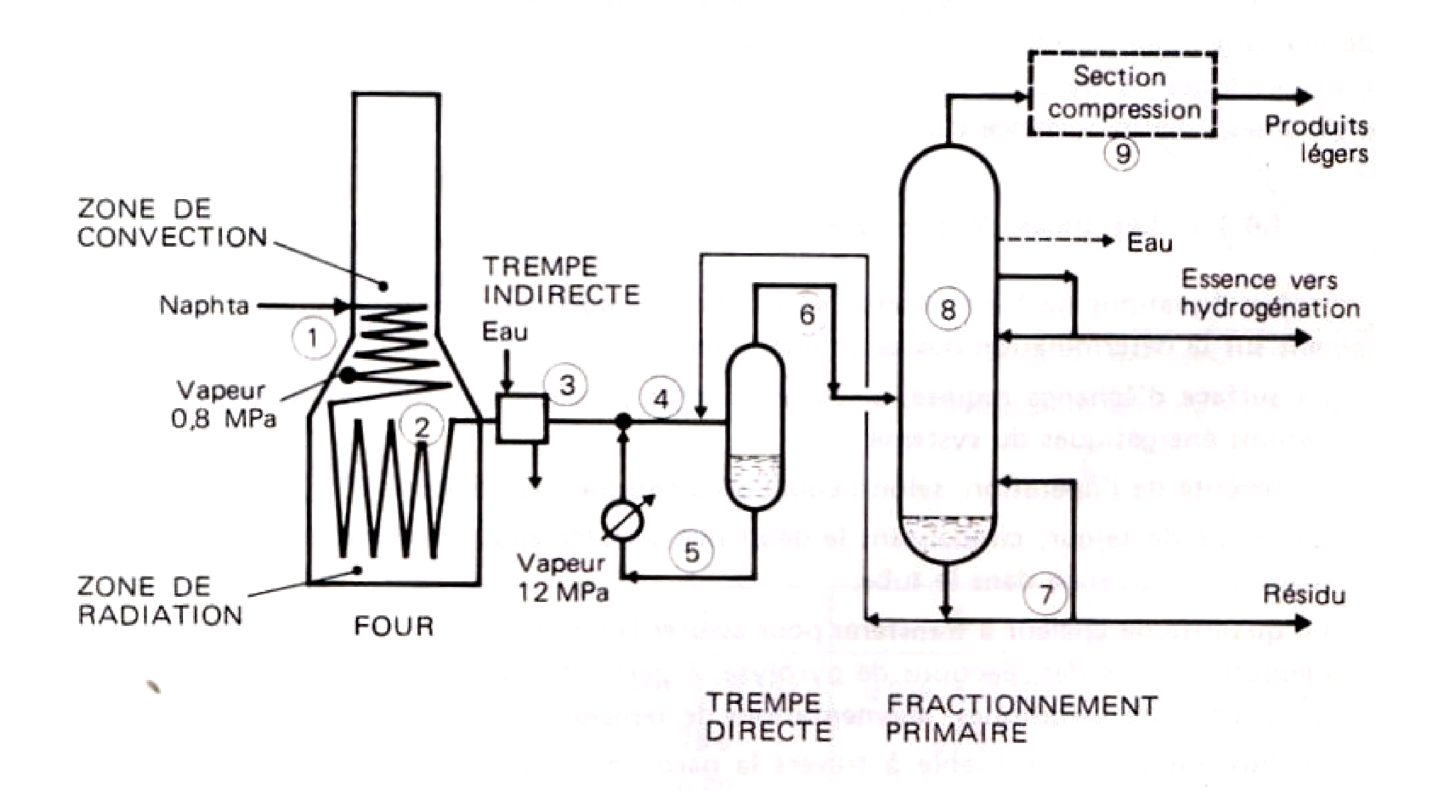


Fig. II.11. Schéma de principe de la section chaude d'une unité de vapocraquage de naphta.

les effluents sont, afin d'éviter toute réaction ultérieure, figés dans leurs possibilités cinétiques d'évolution par une trempe brutale conduite généralement en deux temps : une première trempe indirecte à l'eau suivie d'une autre directe utilisant le résidu lourd sous-produit de la pyrolyse (parties 3, 4 et 5). Les effluents sont alors transférés (partie 6) vers une tour de fractionnement primaire (partie 8), qui sépare en fond un résidu lourd (partie 7) et, sur soutirages, une fraction de l'essence de vapocraquage et de l'eau, tandis que les produits légers de pyrolyse sortent en tête sous forme gazeuse.

Après compression (partie 9), lavage à la soude et séchage, ces effluents légers entrent alors dans la **section froide** de l'unité qui peut être conçue de diverses manières, mais qui assure notamment la séparation :

- de l'hydrogène, plus ou moins concentré,
- de l'éthylène à 99,9 % poids,
- du propylène à 95 % qui peut, en tout ou en partie, être porté à 99,5 % poids,
- d'une coupe C_4 contenant 25 à 50 % de butadiène,
- de la fraction complémentaire de l'essence de vapocraquage riche en hydrocarbures aromatiques.

I.4.1. Les fours

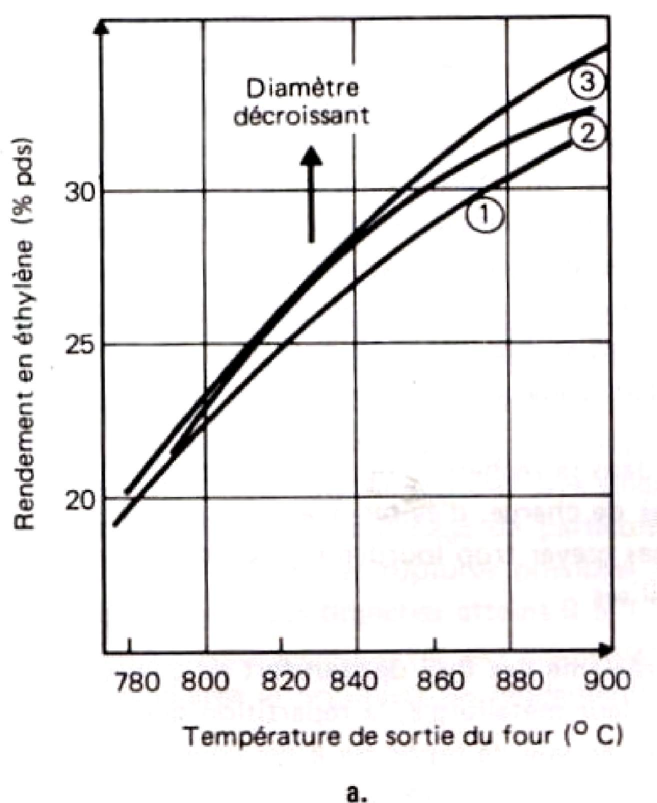
Dans les fours de pyrolyse, on cherche à réaliser une montée en température rapide de la charge, une température de sortie élevée et un temps de séjour très court. La conception des tubes de pyrolyse et des fours proprement dits revêt, pour la résolution de ces problèmes, une importance décisive.

I.4.1.1. Les tubes de pyrolyse

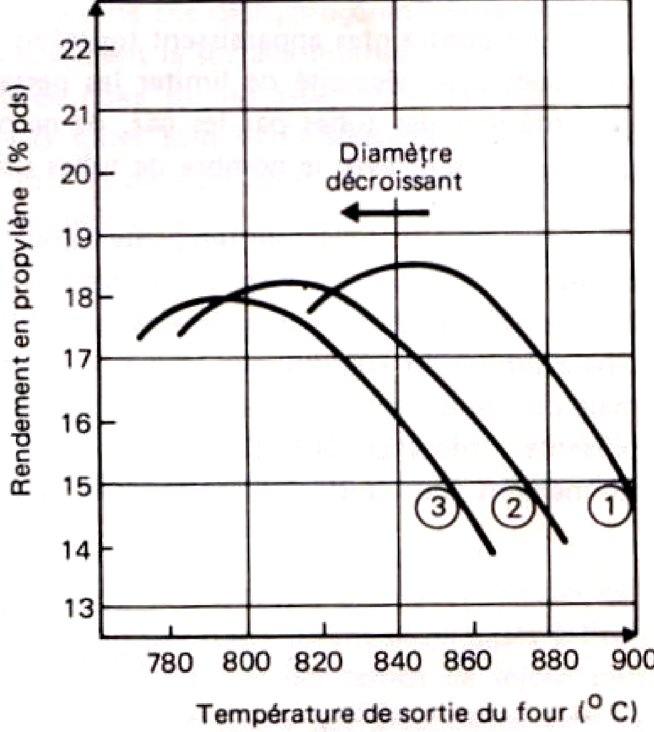
Les équations de base nécessaires au dimensionnement des tubes portent essentiellement sur la détermination des caractéristiques suivantes :

- La **surface d'échange requise**, calculée à partir des flux thermiques réalisables et des besoins énergétiques du système.
- La **sévérité** de l'opération, selon l'équation cinétique exprimant le K.S.F.
- Le **temps de séjour**, connaissant le débit massique du mélange réactionnel et sa masse spécifique moyenne dans le tube.
- La **quantité de chaleur à transférer** pour assurer la montée en température et compenser l'endothermicité des réactions de pyrolyse, à partir des caractéristiques thermodynamiques (chaleurs spécifiques, augmentations de température, chaleurs de réactions, etc.).
- Le **flux thermique** réalisable à travers la paroi du tube, connaissant le coefficient de transfert global, la température admissible de la paroi, limitée par les contraintes métallurgiques, et celle du mélange réactionnel, variable le long du tube. Les flux thermiques les plus élevés actuellement pratiqués sont de l'ordre de 350 000 kJ/m^2.h.

Fig. II.12. Vapocraquage de naphta.
Effet de la géométrie des tubes de pyrolyse sur les rendements en oléfines.



a.



b.

Caractéristiques du naphta de charge :
- **Intervalle de distillation : 35–135° C**
- **Composition chimique (en % vol.) :**
  - **n-paraffines : 47**
  - **isoparaffines : 37**
  - **naphtènes : 11**
  - **aromatiques : 5.**

Caractéristiques des tubes de pyrolyse :

	1	2	3
Diamètre intérieur (m)	0,089 à 0,102	0,076 à 0,102	0,063 à 0,076
Flux moyen unitaire (kJ/s.m²)	75,5	87,1	104,5
Temps de séjour (s)	0,90	0,65	0,35
Taux de dilution (H_2O/naphta)	0,60	0,60	0,60

- La **perte de charge** à partir des longueur et diamètre de tubes retenus.
- La **vitesse d'accumulation du coke** sur la paroi interne du tube de pyrolyse qui modifie notamment le coefficient de transfert global.

On montre à l'aide de ces équations qu'il y a proportionnalité directe entre le temps de séjour et le rayon interne du tube choisi. De ce fait, les transferts thermiques sont ajustés au niveau requis en jouant sur le nombre des tubes et leur longueur.

Sur la base des considérations précédentes, on déduit donc que la diminution du diamètre des tubes, qui provoque une réduction du temps de séjour, se traduit, dans les conditions industrielles du vapocraquage de naphta, par une amélioration du rendement en éthylène (Fig. II.12a). Parallèlement, on observe, dans la zone habituelle des températures de sortie du four, la baisse du rendement en propylène (Fig. II.12b) et, par suite, l'augmentation du rapport des productions d'éthylène et de propylène.

Des contraintes apparaissent toutefois dans la recherche des faibles diamètres ; elles sont liées à la nécessité de limiter les pertes de charge, d'éviter une trop grande érosion de l'intérieur des tubes par les gaz, de ne pas grever trop lourdement les investissements qui s'accroissent avec le nombre de tubes utilisés.

Par ailleurs, un faible temps de séjour réclame des flux de transfert de chaleur aussi élevés que possible. La disposition des tubes, leur métallurgie, la répartition des brûleurs, l'aménagement du four lui-même sont calculés en vue de répondre à cet objectif. La principale limitation aux flux de transfert de chaleur élevés réside dans la **température maximale de "peau"** que le tube est susceptible de supporter. A titre d'exemple, le tableau II.8 présente l'influence de la température de peau sur la géométrie et les conditions de fonctionnement d'un tube de pyrolyse de diamètre fixe et travaillant à sévérité constante.

Tableau II.8

Vapocraquage de naphta

Température de peau maximale (^{o} C)	Longueur de tube (m)	Perte de charge (10^6 Pa)	Flux de chaleur moyen (kJ/h.m^2)	Temps de séjour minimal (s)
925	55	0,115	190 000	0,46
980	40	0,090	250 000	0,35
1 040	35	0,070	315 000	0,27

Caractéristiques des tubes de pyrolyse : L'opération est conduite à débit massique de charge fixé pour une pression de sortie tube et un taux de dilution constants dans des tubes de diamètre de 0,105 m. L'augmentation de la température de peau des tubes est compensée par une diminution de leur longueur et par suite du temps de contact de manière à opérer à sévérité constante au voisinage du rendement maximal en éthylène.

En pratique, on emploie pour le vapocraquage de naphta des tubes de 65 mm (Stone et Webster) à 120 mm (Lummus, Selas) de diamètre intérieur et de 7 à 8,5 mm d'épaisseur, à l'intérieur desquels les gaz circulent à une vitesse linéaire de l'ordre de 300 m/s ; la perte de charge enregistrée entre l'entrée et la sortie du four peut atteindre dans ces conditions 0,4 à $0,7.10^6$ Pa. Les tubes sont fabriqués soit par étirage à chaud, soit par coulée centrifuge. On utilise dans ce dernier cas des aciers à 0,5 % de carbone hautement alliés (25–30 % de chrome et 20–30 % de nickel). Leur résistance au fluage permet, lorsqu'ils sont mis en œuvre verticalement, des températures de peau de 1 000 à 1 100° C.

A ce stade, on peut remarquer que la **nature de la surface intérieure** du tube exerce une influence non négligeable sur le phénomène de pyrolyse. Le fer et le nickel catalysent en effet les réactions de déshydrogénation et favorisent de ce fait la formation de produits secondaires lourds et de coke. Cette action catalytique peut être atténuée par une sulfuration superficielle de l'acier. En outre, le pouvoir oxydant de la vapeur d'eau vis-à-vis des aciers alliés contribue aussi à réduire l'importance de ces déshydrogénations parasites. Il est également recommandé d'usiner très soigneusement la surface interne des tubes de pyrolyse afin d'éviter l'accrochage de particules de coke sur les aspérités et la carburation du métal à l'origine de ruptures possibles. Les tubes sont livrés sous forme d'épingles, dont la longueur des branches atteint 9 à 10 m ; ils peuvent avoir un profilé uniforme ou conique ou encore comporter des éléments de différents diamètres afin de minimiser les pertes de charge et optimiser les rendements.

I.4.1.2. Conception et agencement des fours

Jusqu'en 1960, les fours étaient conçus pour opérer à temps de séjour élevé (de l'ordre de 1 s) et à des sévérités relativement faibles. Les tubes d'un diamètre interne de 90 mm étaient disposés horizontalement.

La seconde génération de fours est apparue fin 1960 avec des tubes verticaux évitant ainsi les problèmes de fluage et de déformation. Ces fours furent développés à l'origine pour permettre de plus hautes températures de sortie et des temps de séjour plus courts (0,4 à 0,5 s), mais leur diamètre intérieur restait voisin des précédents. Depuis, la tendance est à la diminution du diamètre des tubes ; tout en conservant la position verticale dans le four, différents dispositifs ont été proposés qui sont schématisés sur la figure II.13.

Les serpentins sont suspendus dans leur partie supérieure à une tige articulée pourvue d'un contrepoids ou à un système à ressorts. Ils sont munis dans la partie inférieure de guides à même de se déplacer dans des fentes aménagées dans le réfractaire de la sole du four. De ce fait, les supports ne sont pas directement exposés à la chaleur radiante et les tubes sont dans une position où la contrainte est minimale et où le fluage ne provoque pas de déformation importante ; la dilatation est rendue possible et les chocs thermiques sont mieux supportés, améliorant ainsi la durée de vie des tubes. Un four comporte, selon

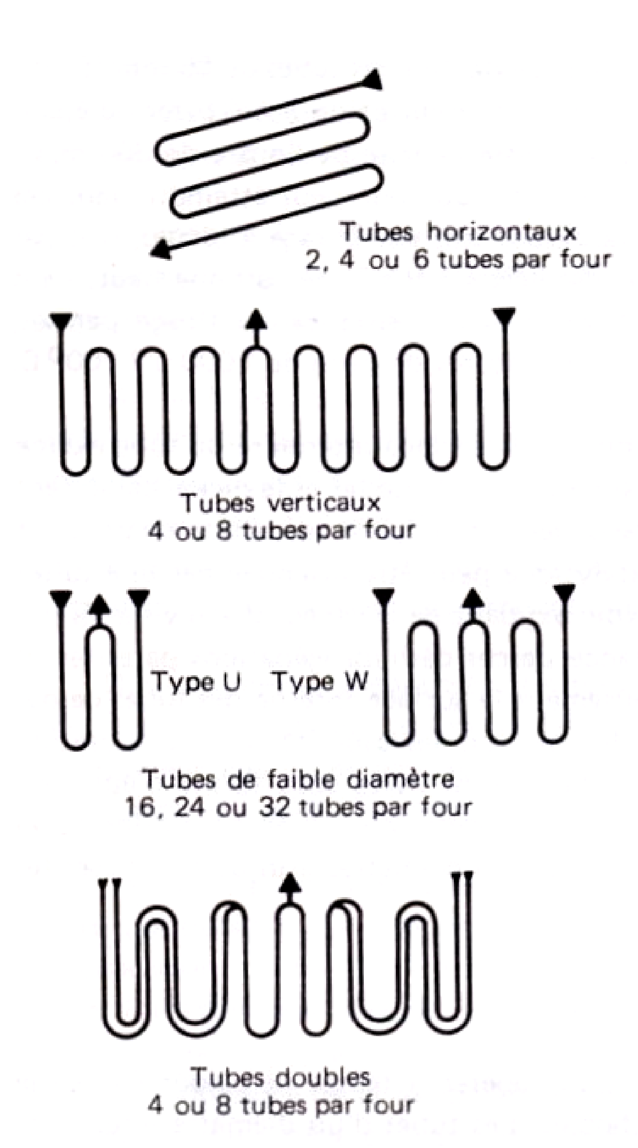
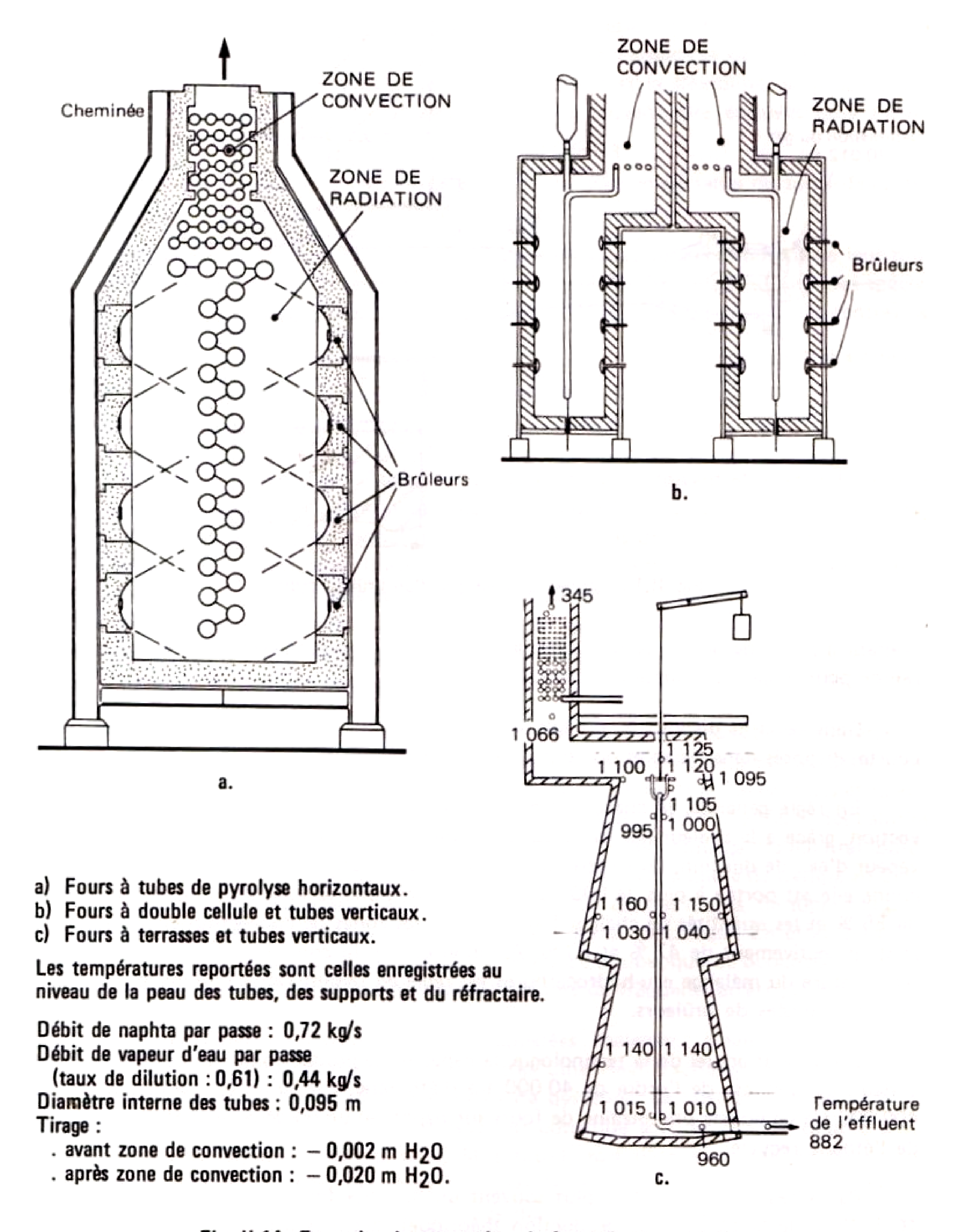


Fig. II.13. Conception des tubes de pyrolyse.

sa longueur et son diamètre, entre 4 et 16 tubes disposés en une seule ou deux rangées parallèles. Certains agencements (Linde) assurent un compromis entre les tubes à relativement grand diamètre et les tubes à faible diamètre interne. Ils comprennent deux épingles parallèles à l'entrée du four réunies ensuite en un tube de diamètre plus important. Un tel système a l'avantage de permettre un accroissement de la durée des cycles, c'est-à-dire de la période s'écoulant entre deux décokages successifs. Dans ce dispositif à deux diamètres de tubes, la portion de faible dimension assure le rapport optimal surface/volume et un temps de contact court. D'autre part, comme elle se situe du côté de l'entrée, là où les réactions secondaires qui conduisent au coke sont encore peu importantes, l'encrassement, inévitable dans la zone terminale du tube, reste à ce niveau très modéré.

La figure II.14 montre l'agencement des tubes dans le four, selon l'ancien dispositif des serpentins disposés horizontalement (Fig. II.14a) et selon la conception moderne des tubes horizontaux dans la zone de convection et verticaux dans la zone de radiation (Fig. II.14b). Il s'agit d'un four à deux cellules qui présente sur les équipements monocellulaires l'avantage d'une plus faible déperdition de calories grâce à la paroi commune. La chauffe est assurée par des **brûleurs** dits **"radiants"** (Fig. II.15), qui évitent la flamme directe sur le tube et permettent la radiation par chauffage du réfractaire. Celui-ci, à base d'alumine et de silice, peut supporter des températures de l'ordre de 1 700 à 1 800° C. Les brûleurs sont généralement situés de part et d'autre des serpentins dans les parois latérales du four et utilisent comme combustible les sous-produits du vapocraquage, essentiellement le méthane.

La figure II.14c mentionne pour un four du type **"à terrasses"** les températures de peau des tubes verticaux, ainsi que les températures atteintes par les parois et les supports. On reconnaît dans la partie supérieure de la figure la suspension des serpentins par étriers, tige et contrepoids. Le chauffage est assuré dans ce cas par des brûleurs mixtes



a) Fours à tubes de pyrolyse horizontaux.
b) Fours à double cellule et tubes verticaux.
c) Fours à terrasses et tubes verticaux.

Les températures reportées sont celles enregistrées au niveau de la peau des tubes, des supports et du réfractaire.

Débit de naphta par passe : 0,72 kg/s
Débit de vapeur d'eau par passe (taux de dilution : 0,61) : 0,44 kg/s
Diamètre interne des tubes : 0,095 m
Tirage :
. avant zone de convection : – 0,002 m H_2O
. après zone de convection : – 0,020 m H_2O.

Fig. II.14. Exemples de conception de fours de vapocraquage.

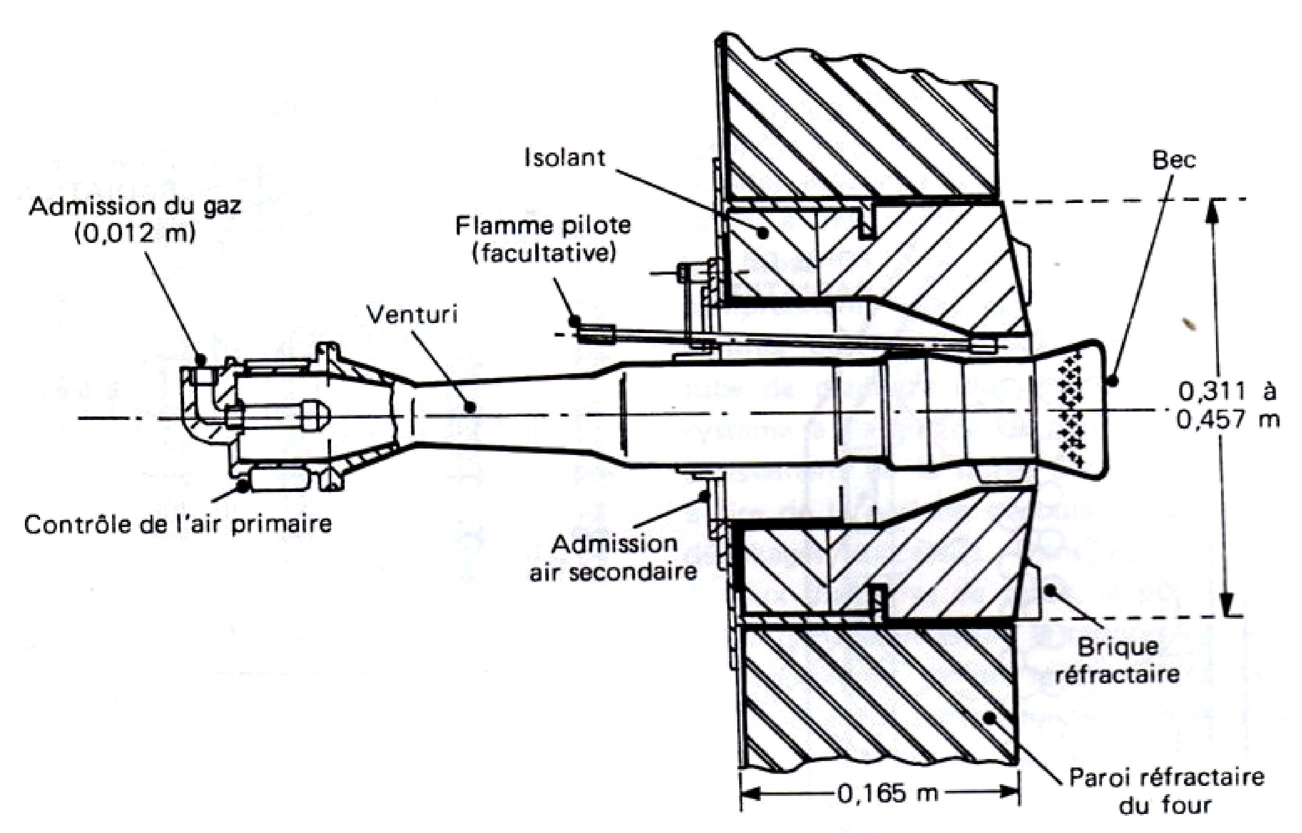


Fig. II.15. Coupe schématique d'un brûleur radiant.

opérant à partir de gaz et de fuel atomisé à la vapeur d'eau et se présentant sous forme de rampe pour le gaz, de simple orifice pour le fuel.

Dans certains dispositifs, on fait appel à des brûleurs d'appoint au fuel, à flamme courte, disposés dans les soles ou voûtes des cellules.

En règle générale, la charge est préchauffée à 400° C environ dans la zone de convection, grâce à la chaleur des gaz chauds sortant du four ; elle est mélangée ensuite à la vapeur d'eau de dilution, puis entre dans la zone de radiation où en 3 à 4 dixièmes de seconde elle est portée à plus de 800° C. Le rendement énergétique d'un four est de l'ordre de 85 % et les quantités de chaleur fournies dans les zones de convection et de radiation sont respectivement de 47 % et 53 %. A l'intérieur de la zone de radiation, le profil de température du mélange eau-hydrocarbures est réglé en faisant varier l'intensité du chauffage des rangées de brûleurs.

Dans l'état actuel de la technologie, la capacité de production d'un four de pyrolyse à deux cellules est de l'ordre de 40 000 t/a d'éthylène. Par suite, un vapocraqueur de 400 000 t/a comporte une dizaine de fours sur naphta et un ou deux servant à la pyrolyse de l'éthane recyclé.

Par ailleurs, on prévoit le plus souvent un ou deux fours supplémentaires (en fait, 10 à 15 % de la capacité de production théorique), destinés à compenser le manque à produire imputable aux opérations de décokage.

Les fours constituent bien entendu l'équipement essentiel de la section chaude du vapocraquage et ils conditionnent la bonne marche de l'ensemble de l'installation. Cependant, leurs conditions optimales de fonctionnement et la flexibilité du procédé vis-à-vis des paramètres opératoires ne peuvent le plus souvent être évaluées qu'à l'issue d'une expérimentation en vraie grandeur sur four pilote.

L'ensemble de ces informations représente une part importante du savoir-faire des entreprises qui commercialisent les vapocraqueurs.

Ces sociétés sont en général des compagnies d'ingénierie qui disposent de leur propre technologie (Stone et Webster, Lummus, Kellog, Mitsubishi, etc.) ou bien des spécialistes en matière de fours (Selas, Foster Wheeler, K.T.I., etc.), ou encore des centres de recherches appliquées (I.F.P., etc).

I.4.2. La trempe

Les produits sortant de la zone de radiation du four doivent être refroidis le plus rapidement possible. Cette opération a notamment pour but d'empêcher que la composition de l'effluent évolue par formation de produits lourds de polymérisation et augmentation de la teneur en essences. Il est important que la ligne de transfert entre le four et la chaudière de trempe soit la plus courte possible pour éviter un séjour supplémentaire des effluents à température élevée. La chaleur du four est d'abord récupérée par refroidissement indirect dans des chaudières de trempe, puis directement par introduction en ligne d'un recyclage utilisant une coupe hydrocarbonée lourde dite huile de quench (Fig. II.11).

Dans le cas des naphtas, l'essentiel de la trempe est pratiqué dans des **chaudières** qui fournissent par échange entre les effluents et l'eau de la vapeur haute pression. Celle-ci est utilisée ensuite pour entraîner les compresseurs des installations de traitement des effluents gazeux. La température des gaz est abaissée ainsi jusqu'à 400–450° C et 50 % des calories fournies par les fours sont récupérés à ce niveau. Dans le vapocraquage des naphtas lourds ou des gazoles, on réduit la quantité de chaleur absorbée par la chaudière de trempe en diminuant la surface des échangeurs. Dans le cas extrême des gazoles lourds, on supprime totalement la chaudière de trempe pour ne réaliser que la trempe directe. En effet, plus l'effluent renferme de fractions lourdes, plus il a tendance à provoquer le bouchage des tubes des échangeurs de chaudières, qui nécessitent dès lors de fréquents arrêts pour décokage.

Ces chaudières de trempe indirecte, appelées également **bouilleurs de quench,** sont en réalité des échangeurs en ligne (Transfer Line Heat Exchangers, TLX), disposés en général verticalement à la sortie des tubes de pyrolyse. Le faisceau tubulaire, à l'intérieur duquel circulent les gaz de pyrolyse, est constitué soit de tubes à double enveloppe (Stone et Webster, Schmidt'sche, Mitsubishi), soit d'un ensemble de rangées de tubes et de cloisons (Borsig) destinées à assurer la tenue mécanique de l'ensemble aux hautes pressions de vapeur. Les performances des chaudières de trempe sont indiquées, selon la nature de la charge, dans le tableau II.9.

Tableau II.9

Vapocraquage de naphta. Performances des chaudières de trempe

Type de la charge traitée	Température des gaz craqués (° C) à la sortie des chaudières	Caractéristiques de la vapeur produite	
		Pression (10^6 Pa)	Température (° C)
Ethane	320–370	4,0– 4,5	252–260
Naphta	425–450	8,0–10,0	297–313
Gazole atmosphérique léger	450–500	8,0–12,5	297–329
Gazole atmosphérique lourd	500–550	10,0–13,5	313–335

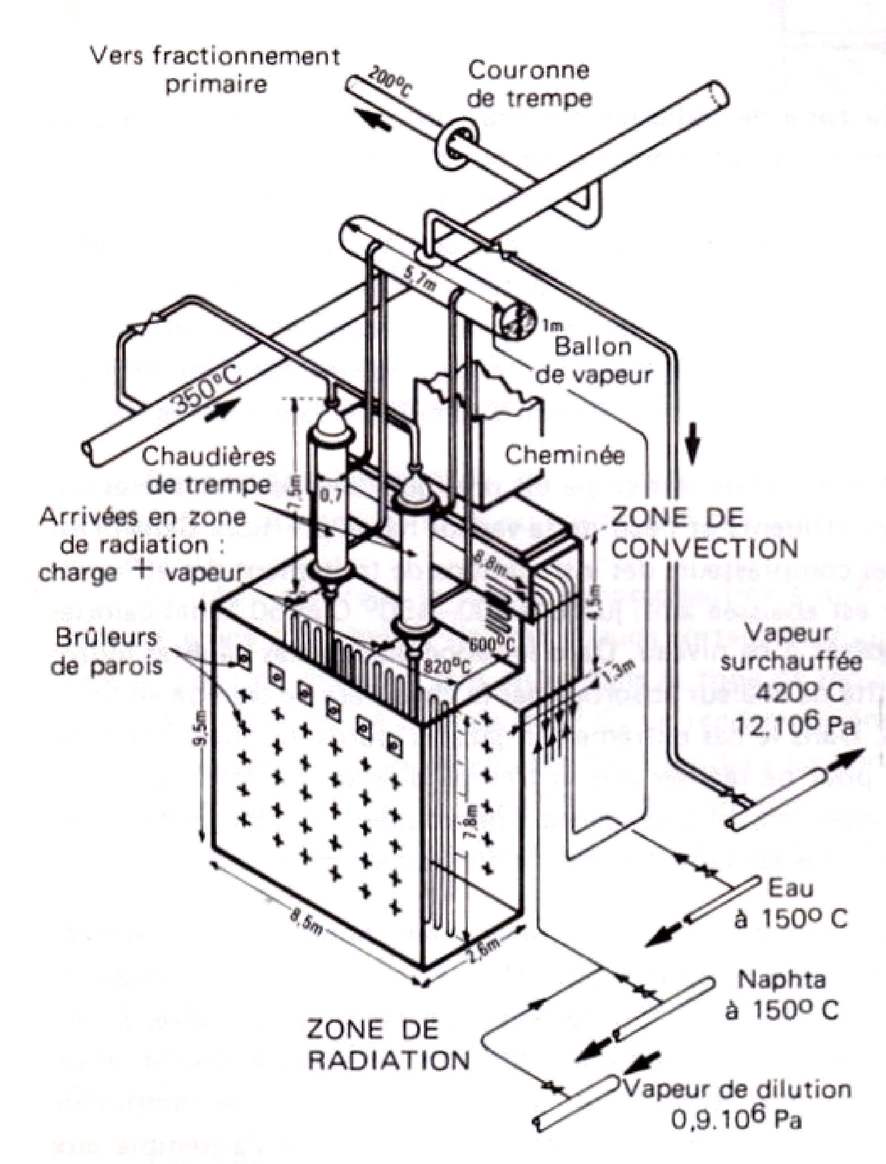


Fig. II.16.
Vue isométrique d'une cellule de four de vapocraquage.

La figure II.16 fournit, à titre d'exemple, une vue isométrique simplifiée d'une cellule de vapocraqueur à tubes verticaux dans la zone de radiation, horizontaux dans celle de convection ; on y trouve positionnés également les brûleurs de parois, les chaudières de trempe, le ballon de vapeur et la couronne d'injection de la coupe lourde réalisant la trempe directe complémentaire.

I.4.3. Décokage et durée de cycle

Malgré toutes les précautions prises pour limiter la formation de coke dans les tubes du four et dans la chaudière de trempe, il est impossible de l'éviter totalement. Il faut donc interrompre périodiquement le fonctionnement du four pour éliminer le coke ; c'est l'opération de décokage.

La durée de cycle entre deux décokages successifs varie selon les installations et la nature de la charge, mais peut être en moyenne estimée à quelques semaines. De ce fait, dans le cas d'un vapocraqueur fournissant 200 000 t/a d'éthylène à partir de 5 fours, il y a toujours un four en décokage et la production n'est donc assurée que par 4 fours.

Placé dans les meilleures conditions, un four fonctionnant sur naphta peut travailler 90 jours sans décokage ; mais la durée du cycle est toujours inférieure à cause de l'encrassement inévitable de la chaudière de trempe. Les dépôts progressifs de coke dans les tubes de pyrolyse se traduisent par une élévation de leur température de peau, liée à l'inefficacité croissante du transfert de chaleur, ainsi que par une augmentation de la perte de charge provoquée par la réduction de la section libre du tube.

Pour les tubes de faible diamètre qui s'encrassent plus rapidement, c'est l'augmentation de la perte de charge qui constitue le critère de décokage, alors que pour les tubes de diamètre plus grand, moins sensibles aux dépôts de coke, c'est en réalité la température de peau du tube dans la zone de radiation qui témoigne de l'encrassement.

La durée du cycle est alors donnée par l'équation :

$$t_c = \frac{(Tm)_c - (Tm)_p}{\Delta T}$$

où :

t_c est la durée de cycle

$(Tm)_c$ est la température de peau maximale admissible sur tube coké

$(Tm)_p$ est la température de peau sur tube propre

ΔT est l'augmentation journalière de température de peau du tube due au cokage.

En pratique, elle atteint 90 jours sur charge éthane, 65 avec le naphta et 40 avec le gazole.

Le décokage est en général réalisé dans les tubes de pyrolyse et les chaudières de trempe par **brûlage lent du coke** en présence d'un mélange de vapeur d'eau et d'air à des températures de 600 à 800° C. L'opération débute en présence d'un mélange très pauvre en air (1 % volume) qu'on enrichit progressivement jusqu'à 15 %. On peut aussi utiliser la vapeur d'eau seule, mais il faut alors opérer à des températures plus élevées (900–950° C) afin d'activer la réaction du gaz à l'eau.

A titre indicatif, à 950° C, la durée de décokage à l'aide de vapeur seule est de 30 h. En ajoutant 10 % d'air, elle peut être ramenée à 10 h et à 5 h avec 20 % d'air.

Un décokage plus poussé de l'échangeur de trempe peut être effectué mécaniquement à l'aide de jets d'eau haute pression (30 à 70.10^6 Pa). Si le coke formé est très dur, on peut mettre en œuvre un sablage à l'eau.

I.4.4. Fractionnement primaire

Les effluents issus des différentes chaudières de trempe sont tout d'abord rassemblés. Ils subissent le refroidissement complémentaire en ligne, puis sont envoyés dans une colonne dite de **fractionnement primaire,** dont le produit de fond, lui-même préalablement refroidi, sert à l'opération de trempe directe. Par ailleurs, cette colonne sépare en tête les gaz dirigés vers la section de compression et latéralement une partie de l'essence. La vapeur de dilution, condensée à divers niveaux, est purifiée et réutilisée en circuit fermé, moyennant des appoints d'eau de procédé.

Le mélange gazeux récupéré contient un grand nombre de constituants qui doivent être isolés et purifiés. En effet, si le produit de base du vapocraquage est l'éthylène, la valorisation des autres hydrocarbures formés, en particulier dans le traitement des fractions pétrolières liquides, se révèle indispensable à la bonne gestion des installations. Le renchérissement du pétrole brut a fortement contribué pour sa part à accentuer cette tendance.

Finalement, si la recherche du rendement maximal en éthylène a conduit à une technologie très avancée au niveau des fours de pyrolyse, il a fallu aussi développer et perfectionner les techniques de séparation, tant pour optimiser les utilisations des divers produits du vapocraquage que pour répondre à des exigences commerciales de plus en plus sévères. En effet, les bases hydrocarbonées de la pétrochimie demandent, en raison des applications aval et notamment des procédés de polymérisation, un degré de pureté très élevé ; les spécifications requises pour les teneurs en dérivés acétyléniques, soufre total et composés oxygénés sont ainsi particulièrement basses.

I.4.5. La séparation et la purification des produits du vapocraquage

Ces opérations sont pour l'essentiel réalisées par distillation à basse température dans la section froide de l'installation, après compression, désulfuration et séchage des effluents gazeux légers. Cette section comprend aussi des traitements intermédiaires de purification chimique de l'éthylène et du propylène qui contiennent des impuretés acétyléniques, composés se révélant particulièrement néfastes dans les utilisations ultérieures de ces oléfines. Leur élimination se fait par hydrogénation sélective sur des catalyseurs métalliques. On aboutit donc à un ensemble d'opérations très complexes qui permettent de fournir séparément aux spécifications voulues les différents produits : éthylène, propylène, coupe C_4, coupe C_5^+, etc.

I.4.5.1. Compression, désulfuration et séchage

La distillation des effluents, qui en sortie du fractionnement primaire se présentent sous forme gazeuse, nécessite au préalable leur condensation en phase liquide. Compte tenu de la grande volatilité de certains constituants (les températures d'ébullition sous pression atmosphérique du méthane, de l'éthane et de l'éthylène étant respectivement de

– 161,6° C, – 88,9° C et – 103,7° C), une telle opération, conduite à pression normale, exigerait le recours à des températures particulièrement basses. Pour limiter les difficultés technologiques rencontrées en cryogénie la condensation est donc pratiquée sous pression.

Les gaz sont comprimés en plusieurs étapes (4 ou 5) avec refroidissement intermédiaire pour éviter un échauffement qui induirait des polymérisations indésirables. Entre chaque étape de compression, on collecte les fractions liquides ou liquéfiées dont on élimine par entraînement à la vapeur les éléments les plus légers qui sont recyclés. A ce niveau, un des grands progrès dans la technologie du vapocraquage a été apporté par l'utilisation des compresseurs centrifuges qui ont supplanté les compresseurs alternatifs ; leurs principaux avantages résident dans la réduction des investissements et des frais d'entretien ainsi que dans leur faible encombrement. Ils atteignent d'ailleurs aujourd'hui des puissances de 20 000 kW et plus.

Avant le dernier étage de compression, on procède à la désulfuration des gaz. Le soufre contenu dans la charge se retrouve en effet sous forme de H_2S, COS et mercaptans légers. Ces dérivés, ainsi que le CO_2, sont enlevés par lavage à la soude, parfois précédé d'un lavage aux éthanolamines. Les gaz sont alors séchés sur alumine ou tamis moléculaires jusqu'à une teneur résiduelle en eau inférieure à 5 ppm. Il faut en effet éviter la formation de cristaux de glace au cours des refroidissements ultérieurs.

I.4.5.2. Agencement de la section de séparation froide

On peut combiner de différentes manières les opérations de distillation des hydrocarbures et d'hydrogénation des impuretés acétyléniques. Le choix de la solution résulte de la nature de la charge de pyrolyse, du degré de récupération qu'on veut atteindre pour les différents produits et des données économiques. La figure II.17 fournit à cet égard une illustration d'un agencement classique. Les effluents qui constituent alors une phase mixte liquide-gaz sont envoyés dans un **déméthaniseur** fonctionnant habituellement sous une pression de l'ordre de $3{,}2.10^6$ Pa, ce qui permet de condenser le méthane en tête vers – 100° C.

Cependant, certaines installations travaillent à des pressions plus basses et des températures de – 140° C, ce qui suppose une grande maîtrise de la technologie du froid et une isolation thermique très soignée. La fraction de tête peut fournir par **détente de Joule-Thomson** de l'hydrogène assez pur titrant 85 à 90 % volume selon la pression finale. Le produit de fond du déméthaniseur est envoyé à une seconde colonne, ou **déethaniseur,** qui sépare en tête la coupe C_2 (éthylène + éthane) des produits plus lourds. Les dérivés acétyléniques de la coupe C_2 sont alors éliminés par **hydrogénation sélective** ; l'hydrogène employé provient du déméthaniseur et on réintroduit donc, de ce fait, un peu de méthane dans la coupe C_2 qui doit le plus souvent, après hydrogénation, être envoyée à un déméthaniseur secondaire. Les catalyseurs utilisés sont à base de palladium (ou de nickel) disposés dans un ou deux réacteurs comportant parfois plusieurs lits avec refroidissement intermédiaire.

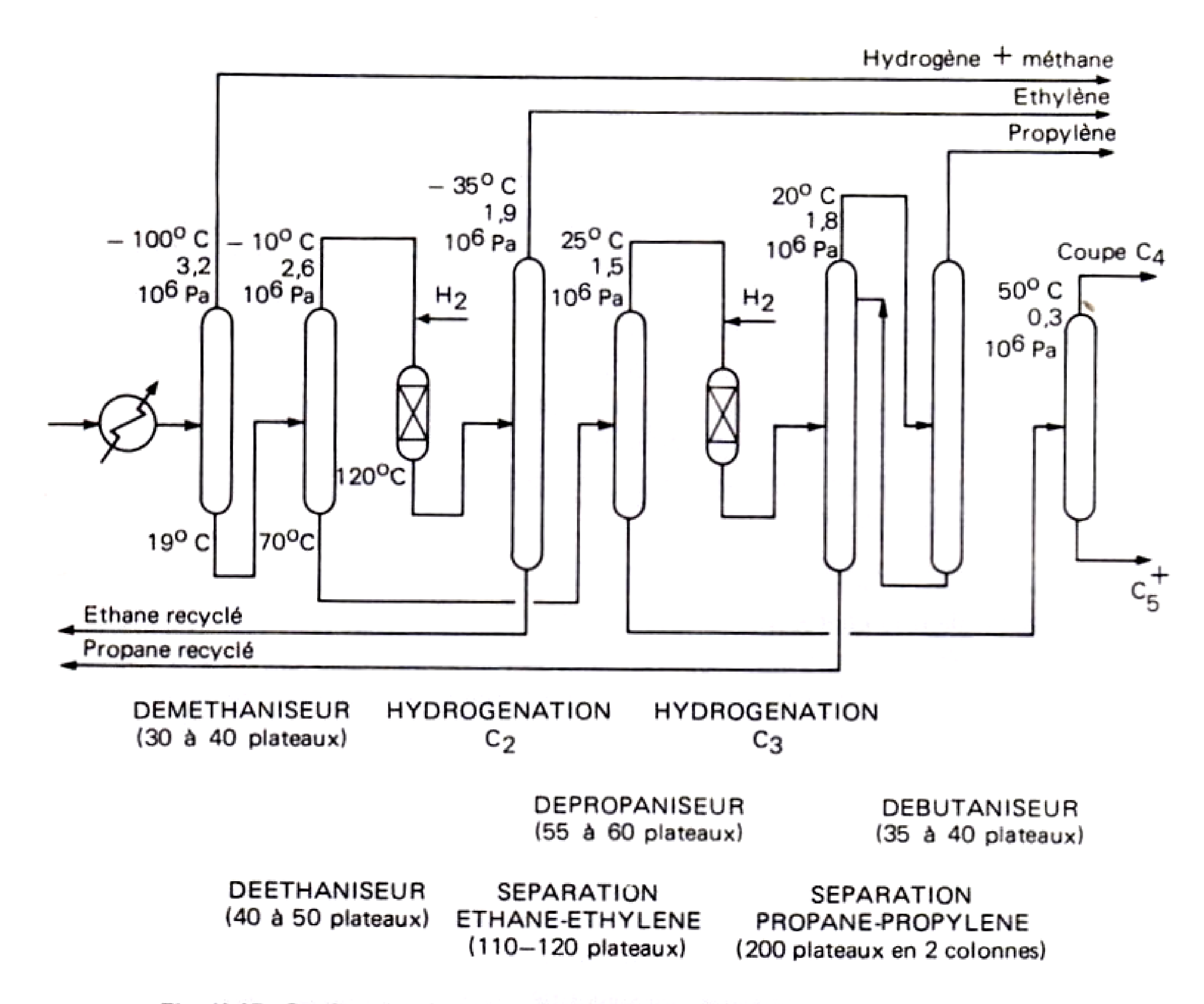


Fig. II.17. Section de séparation froide d'une unité de vapocraquage de naphta.

Entre l'entrée et la sortie d'un lit, la température passe de 40 à 80° C, la pression opératoire étant de l'ordre de 3.10^6 Pa. A la sortie de la section d'hydrogénation sélective, l'éthylène est alors séparé de l'éthane dans une colonne comportant 110 à 120 plateaux fonctionnant sous $1{,}9.10^6$ Pa avec une température de tête de l'ordre de – 35° C.

Les reflux de ces différentes colonnes sont condensés par refroidissement et, compte tenu des niveaux de températures nécessaires, il faut faire appel à des fluides frigorigènes travaillant dans un circuit fermé de compressions et de détentes. Comme le vapocraquage est producteur d'éthylène et de propylène, ce sont ces deux constituants qui servent naturellement de fluide frigorifique et éventuellement le méthane. Pour des raisons tant techniques qu'économiques, on a intérêt à produire les frigories requises à un niveau thermique voisin de celui de l'utilisation, quitte à introduire plusieurs étages de compression. En règle générale, on se fixe des niveaux de température de l'ordre de + 15, – 30 et – 40° C pour le **cycle au propylène** et – 50, – 75 et – 100° C pour le **cycle à l'éthylène.**

La figure II.18 illustre le fonctionnement d'une **cascade de réfrigération** au propylène et à l'éthylène. Le point de départ est le propylène, qui peut être condensé à pression modérée par l'eau à 20–30° C. La phase liquide produite est refroidie par détente, provoquant une vaporisation partielle. Le reste peut alors fournir des frigories en se vaporisant dans un des échangeurs de l'installation ou être détendu une nouvelle fois en créant un niveau inférieur de température. Ceci permet soit de nouveaux échanges, soit de prolonger la cascade. Les phases vapeurs intermédiaires sont recomprimées et recondensées par le propylène de l'étape précédente ou l'eau. A un niveau voisin de la pression atmosphérique, le propylène condense l'éthylène qui permet, par détentes successives, de descendre jusqu'à − 101° C et donc de créer le reflux du déméthaniseur.

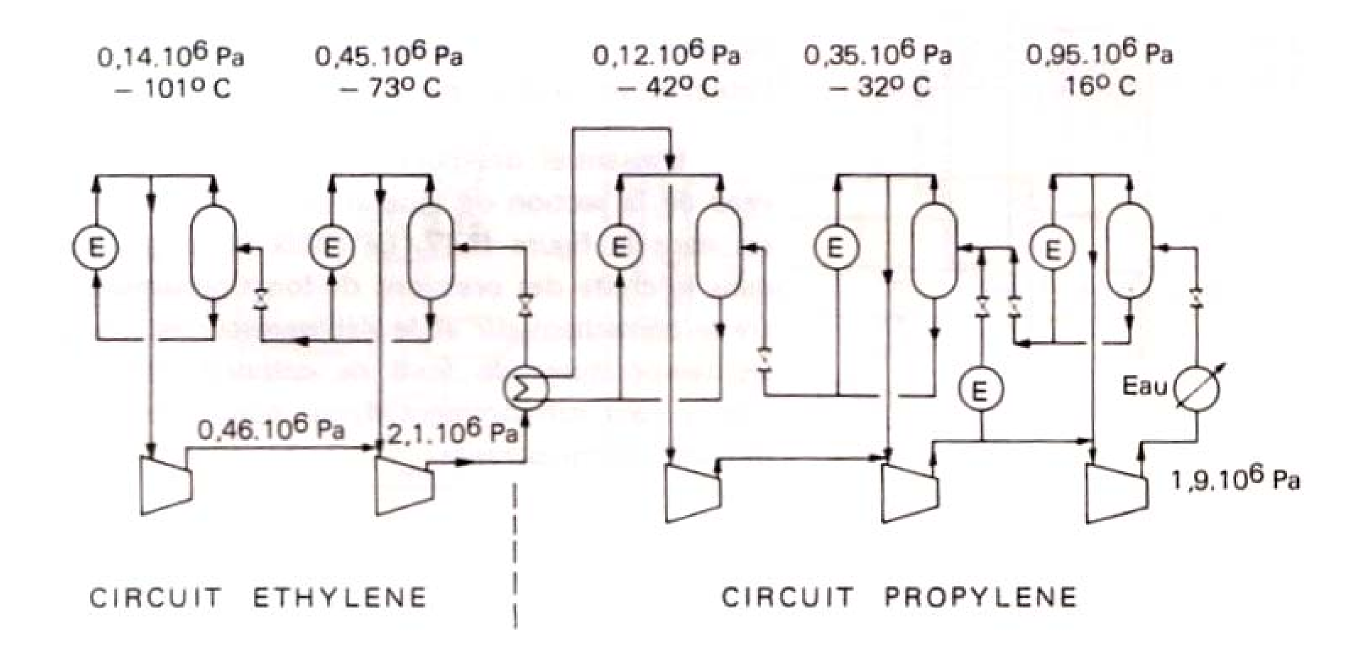


Fig. II.18. Conception des cycles de réfrigération dans un vapocraqueur.

La majeure partie de la puissance de compression est absorbée par le cycle au propylène (80 à 90 %). C'est en effet la condensation initiale du propylène qui assure le fonctionnement de la cascade.

La figure II.19 montre en outre, pour le déméthaniseur, la réalisation pratique du reflux créé par vaporisation de l'éthylène provenant de la boucle de réfrigération.

Au fond du dééthaniseur, on recueille une coupe C_3^+ dont le fractionnement est poursuivi dans des colonnes plus classiques.

La coupe C_3 recueillie en tête du **dépropaniseur** est hydrogénée sélectivement afin d'éliminer le méthylacétylène et le propadiène qu'elle contient. Comme sa teneur en propylène peut atteindre, selon la sévérité, 95 % poids, cette coupe est souvent utilisée directement. L'obtention de propylène très pur (99,5 % poids) exige toutefois l'élimination du

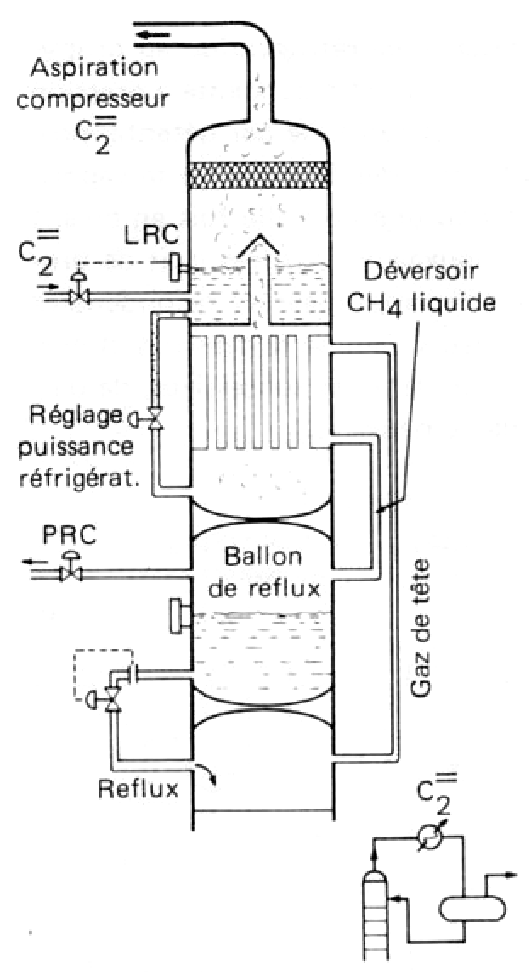


Fig. II.19. Agencement de la tête du déméthaniseur.

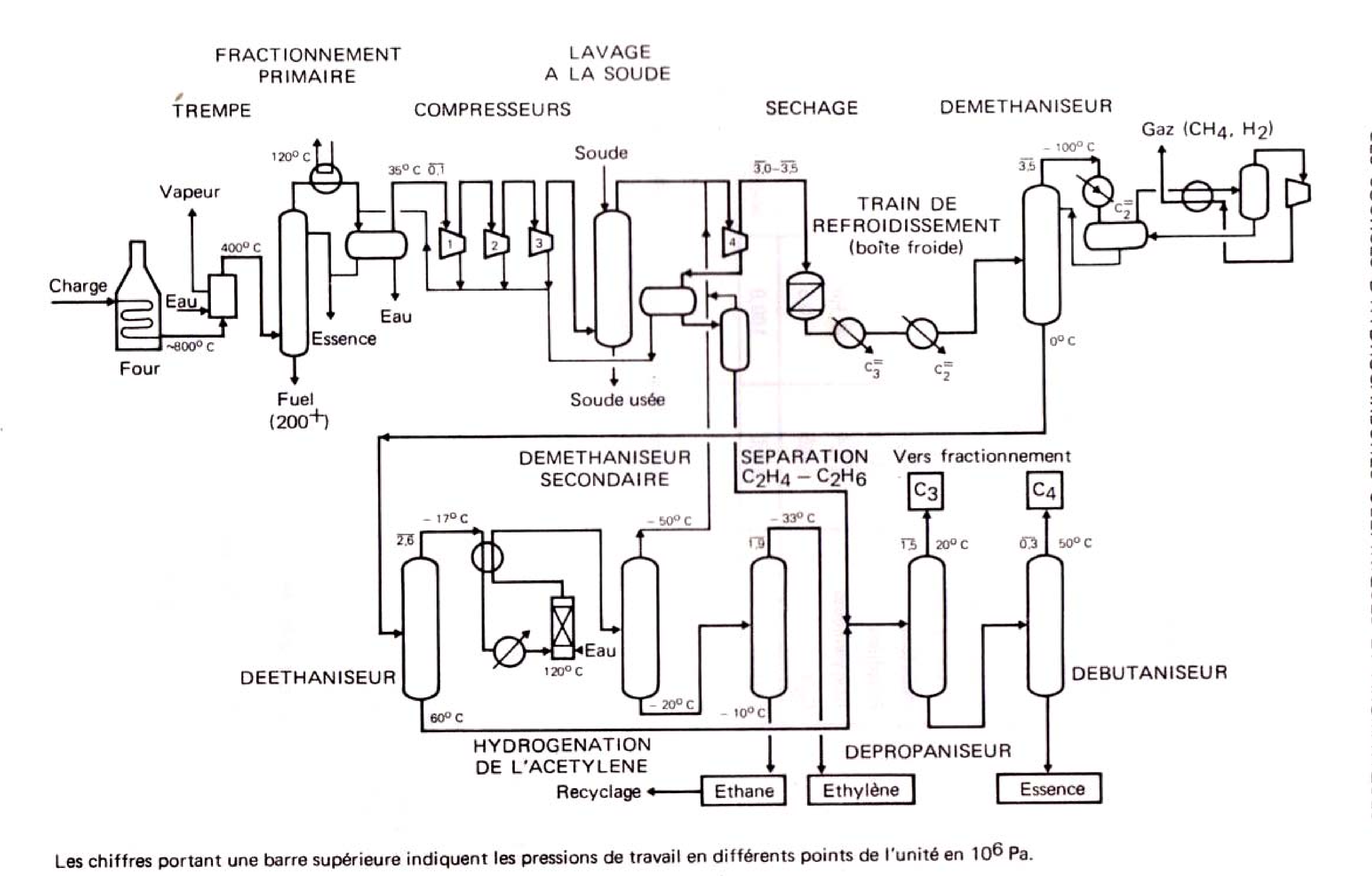
du propane dans une colonne complémentaire. Le tableau II.10 donne un aperçu des spécifications auxquelles doivent répondre l'éthylène et le propylène ainsi séparés. Enfin, les hydrocarbures les plus lourds obtenus en fond de dépropaniseur sont traités dans un **débutaniseur.** Il sort en tête une coupe C_4 riche en butadiène–1,3 ; le tableau II.11 fournit, en fonction de la sévérité, un exemple type de composition de cet effluent pour une charge naphta. L'essence de pyrolyse soutirée en fond peut contenir, selon la sévérité, de 50 à 85 % poids d'hydrocarbures aromatiques, dont plus de la moitié de benzène ; sa composition et son traitement font l'objet d'un examen particulier au paragraphe I.5.

L'essentiel des conditions opératoires au niveau de la section de séparation froide sont reprises dans la figure II.17. Le choix de la gradation dans la chute des pressions de fonctionnement entre le déméthaniseur et le débutaniseur est tel que les températures de fond de colonne correspondantes sont suffisamment basses pour éviter toute polymérisation parasite.

Tableau II.10

Spécifications commerciales de l'éthylène et du propylène

		Ethylène	Propylène brut	Propylène pur
Ethylène (mini.)		99,9 % pds	300 ppm	50 ppm
Propylène (maxi.)		50 ppm	91 % pds	99,5 % pds
Saturés	(ppm) maxi.	1 000	Ethane 1 500 H.C. sup. 500	5 000
Acétyléniques	(ppm) maxi.	2	10	5
Propadiène	(ppm) maxi.	–	20	10
Butadiène	(ppm) maxi.	–	–	20
Oxygène	(ppm) maxi.	1	2	2
Soufre	(ppm) maxi.	(H_2S) 1	(Total) 5	(Total) 1
CO	(ppm) maxi.	5	–	5
CO_2	(ppm) maxi.	5	–	5
Eau (maxi.)		Point de rosée – 60° C	20	10
Hydrogène	(ppm) maxi.	1	–	1
Oxydes d'azote	(ppm) maxi.	5	–	5



Les chiffres portant une barre supérieure indiquent les pressions de travail en différents points de l'unité en 10^6 Pa.

Fig. II.20. Schéma simplifié d'une unité complète de vapocraquage de naphta.

Tableau II.11
Compositions types de coupes C_4 (% pds)

Sévérité	Moyenne	Haute
C_3's	0,3	0,3
n–butane	5,2	2,8
Isobutane	1,3	0,6
Butène–1	16,0	13,7
Butène–2 cis	5,3	4,8
Butène–2 trans	6,6	5,8
Isobutène	27,4	22,2
Butadiène	37,0	47,5
Acétyléniques	0,4	1,8
C_5's	0,5	0,5
Total	100,0	100,0

La figure II.20 pour sa part résume l'agencement complet des différents équipements des sections chaude et froide d'une unité de vapocraquage industriel.

I.5. LES ESSENCES DE PYROLYSE

De par leur teneur élevée en hydrocarbures aromatiques, notamment en benzène, les essences C_5^+, issues du vapocraquage de fractions pétrolières liquides, ou les coupes auxquelles elles conduisent par simple distillation, constituent un produit hautement valorisable tant dans le domaine des carburants que dans celui de la pétrochimie.

I.5.1. La composition des essences de pyrolyse

Le tableau II.12 présente des analyses types d'une essence C_5^+ et de coupes aromatiques, obtenues par vapocraquage de naphta. Ainsi qu'on peut le constater, ces effluents contiennent des quantités non négligeables de dioléfines et d'alkénylaromatiques, qui rendent ceux d'entre eux valorisés en raffinerie (fraction C_5^+) impropres à une utilisation directe en tant que carburant ; ces constituants, thermiquement instables, sont en effet à l'origine de la formation de gommes dans les moteurs et doivent donc être éliminés au préalable.

Tableau II.12

Compositions types d'essence C_5^+ et de coupes aromatiques issues de la pyrolyse de naphta

Composition (% pds) \ Nature	Essence C_5^+	Coupe C_6–200° C	Coupe C_6–C_8
Paraffines et naphtènes	11,8	7,8	9,7
Oléfines	5,5	2,4	3,0
Dioléfines	18,1	8,7	5,9
Aromatiques			
. Benzène	28,0	35,2	43,7
. Toluène	13,9	17,4	21,7
. C_8	7,2	9,0	11,3
. Alkénylbenzène (styrène)	3,0	3,8	4,7
. C_9^+	12,5	15,7	–
Total aromatiques	64,6	81,1	81,4
Total	100,0	100,0	100,0
Teneur en soufre (ppm)	220	180	150

Dans les applications pétrochimiques, les diènes apportent également des perturbations dans le fonctionnement normal des installations et des catalyseurs ; mais dans ces utilisations, les oléfines et les composés soufrés présentent aussi certains inconvénients, vis-à-vis des solvants d'extraction par exemple. Compte tenu de plus de la sévérité des spécifications commerciales sur la teneur en soufre du benzène, une purification complémentaire des effluents aromatiques de pyrolyse est donc indispensable dans ce cas. Comme les techniques les mieux adaptées en la matière sont des **hydrotraitements** et comme les spécifications sur les quantités résiduelles de non-aromatiques dans le benzène sont de leur côté très strictes, cette opération ne peut être qu'un **prétraitement.**

Elle doit par ailleurs être très sélective en transformant le moins possible d'hydrocarbures aromatiques, dont les teneurs et la répartition dépendent essentiellement, au niveau du vapocraquage, de la nature de la charge traitée et des conditions opératoires. Le tableau II.13 donne ainsi, au départ de naphta, un aperçu de la variation de la composition des essences C_5^+ en fonction de la sévérité du traitement. D'une manière générale, pour une charge donnée, plus le rendement en éthylène croît, c'est-à-dire plus la sévérité augmente, plus la production d'essence de pyrolyse diminue, alors que sa concentration en benzène s'élève. On constate également que les teneurs en C_6 et C_8 aromatiques croissent, alors que celle du toluène reste relativement constante.

Tableau II.13

Vapocraquage de naphta.
Evolution de la composition des essences de pyrolyse avec la sévérité

Constituants	Sévérité : % d'éthylène (avec recyclage d'éthane)					
	Basse : 24,4		Haute : 28,5		Très haute : 33,4	
	Essence		Essence		Essence	
	% charge	Composition (% pds)	% charge	Composition (% pds)	% charge	Composition (% pds)
C_5^-		28,7		20,5		5,9
Benzène	5,4	21,6	6,3	28,0	7,1	43,7
Autres C_6		9,7		7,0		1,9
Toluène	3,4	13,5	3,1	13,9	2,4	15,0
Autres C_7		4,8		3,1		0,7
Xylènes, éthylbenzène	0,9	3,5	1,6	7,2	1,7	10,7
Styrène	0,4	1,6	0,7	3,0	0,7	4,2
Autres C_8		3,2		1,8		0,9
C_9 + aromatiques		9,3		12,5		14,1
Autres C_9^+		4,1		3,0		2,9
Total	24,9	100,0	22,6	100,0	16,3	100,0
% aromatiques dans essences		49,5		64,6		87,7

I.5.2. L'hydrotraitement des essences de pyrolyse

Etant donné leur trop grande instabilité thermique, les composés diéniques ne peuvent pas être éliminés en même temps que les oléfines et les constituants soufrés. Deux opérations successives sont donc nécessaires dans ce cas :

– L'hydrogénation sélective des dioléfines, appelée encore **hydrodédiénisation** ou **hydrogénation première étape.**

– Un hydrotraitement assez sévère pour transformer la presque totalité des composés soufrés, mais suffisamment sélectif pour ne pas hydrogéner sensiblement les aromatiques. Il s'agit là d'une **hydrodésulfuration,** appelée encore **hydrogénation deuxième étape.**

Dans les utilisations comme carburant de la totalité des essences de pyrolyse, seule l'hydrogénation première étape s'impose.

I.5.2.1. L'hydrodédiénisation ou hydrogénation première étape

Elle doit éviter :

- La formation de gomme par polymérisation des dioléfines au cours de l'opération.
- L'hydrogénation des oléfines.

Dans la suite des réactions catalytiques :

$$\text{dioléfines} \xrightarrow{k_1} \text{oléfines} \xrightarrow{k_2} \text{paraffines}$$
$$\text{oléfines} \downarrow k_D \quad \text{(désorption des oléfines)}$$

où k représente une constante de vitesse de transformation, il est nécessaire que la première réaction soit rapide et que les oléfines diffusent facilement une fois désorbées. De ce fait, k_1/k_2 doit être grand, ce qui est obtenu en utilisant un élément actif à sélectivité élevée, ainsi que k_D/k_2, ce qui amène à prendre un catalyseur n'ayant pas de pores de diamètre inférieur à 100 Å.

On peut aussi rechercher à hydrogéner à la plus basse température possible, quitte à augmenter la quantité de catalyseur à mettre en œuvre. Par ailleurs, la pression d'hydrogène doit être suffisamment élevée pour que la réaction :

$$\text{dioléfines} + H_2 \longrightarrow \text{oléfines}$$

soit rapide.

De ce fait, il existe en pratique deux types de procédés :

a) Les procédés avec catalyseur au nickel

Le catalyseur, réparti en un ou deux lits, est constitué de **nickel** ou de **sulfure de nickel** déposé sur alumine. La réaction a lieu aux environs de **120–160° C**, sous pression de l'ordre de **2 à 6.10^6 Pa** ; celle-ci dépend en fait de la pureté de l'hydrogène, dont la pression partielle doit atteindre 1 à 2.10^6 Pa, et en pratique correspondre à un rapport molaire H_2/C_4^+ en sortie de réacteur d'environ 0,05 à 0,6. La V.V.H. se situe le plus souvent entre 1 et 3 h^{-1}. Le maintien en phase liquide d'une fraction importante de la charge permet d'éliminer les polymères formés par lavage continu du catalyseur, ce qui améliore sa durée de vie : 2 à 4 ans avec des longueurs de cycles de 2 à 9 mois selon le cas. La régénération consiste surtout à enlever les gommes déposées sur les lits par traitement à la vapeur d'eau ou combustion contrôlée vers 400° C.

Les principaux procédés de ce type sont commercialisés par I.F.P. et B.P. Des technologies analogues ont également été développées par Houdry et Gulf (HPG), Kellog, Shell, etc.

D'une manière générale, leurs schémas de principe (Fig. II.21 a) comportent le préchauffage de la charge et de l'hydrogène par échange thermique avec l'effluent du réacteur, le passage dans ce réacteur et une détente sous pression du produit, afin de séparer par vaporisation l'hydrogène et les légers, dont une partie est recyclée au moyen d'un compresseur et l'autre purgée. La fraction liquide est pour sa part stabilisée et débarrassée des constituants plus lourds dans deux colonnes à distiller.

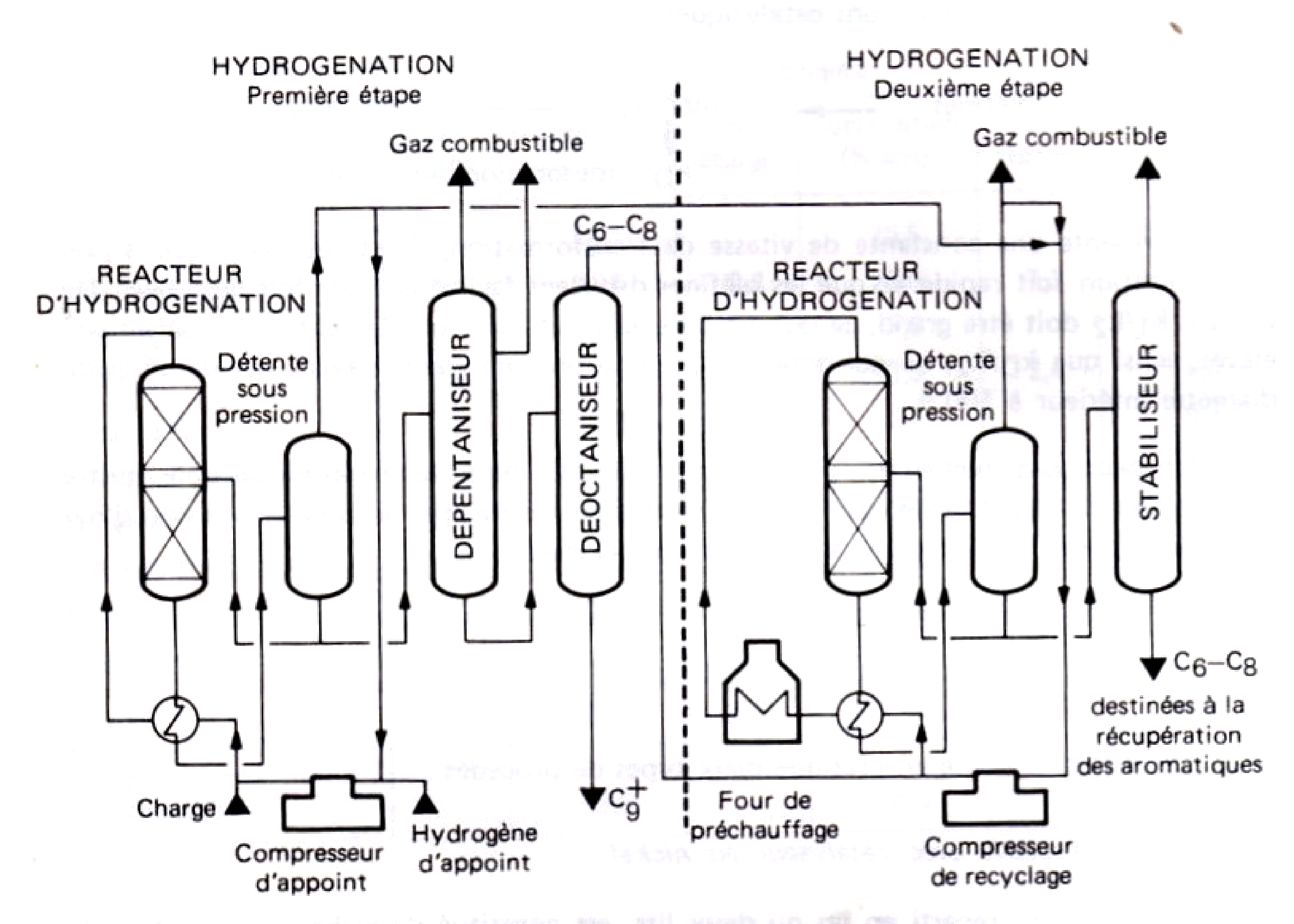


Fig. II.21 a. Hydrogénation des essences de pyrolyse.
Etapes séparées sur coupe C_5-C_9 avec fractionnement intermédiaire.

b) Les procédés avec catalyseur à base de palladium

Les systèmes catalytiques employés contiennent environ 0,3 % poids de **palladium** ainsi que divers ajouts ; ils sont de faible surface spécifique et ont une activité élevée. Ils opèrent à une température moyenne comprise entre **80 et 160° C**, sous **2 à 3.10^6 Pa**, avec une V.V.H. de 3 à 8 h^{-1}. Il se forme peu de polymères.

Les principaux détenteurs de tels procédés et de catalyseurs au palladium sont American Oil Co., B.A.S.F., Bayer-Lurgi, Engelhard (H.P.N.), I.F.P., Lummus (D.P.G. Hydrotreating), Mitsubishi, U.O.P., etc.

Tableau II.14 a

Dédiénisation d'une essence de pyrolyse C_5–200° C

Caractéristiques de l'essence	Essence brute	Essence hydrotraitée
d_4^{20}	0,821	0,819
Distillation ASTM (° C) PI	30	40
5 %	42	42
10 %	49	48
50 %	98	100
90 %	164	166
95 %	174	179
PF	195	204
Indice de diène (g I_2/100 g)	27	0,8
Indice de brome (g Br_2/100 g)	75	47
Soufre total (ppm)	400	380
Soufre mercaptan (mg/l)	18	<5
Indice d'octane		
recherche clair	97	97
recherche Pb 0,15 g/l	98	98
moteur clair	86	85
moteur Pb 0,14 g/l	87	87

Tableau II.14 b

Hydrogénation d'une coupe C_6–C_8 de pyrolyse. Bilan pondéral

Composition de la coupe	Coupe brute	Coupe dédiénisée	Coupe dédiénisée puis désulfurée
Dioléfines et styrène	10,6	0,3	$\simeq 0$
Oléfines	3,0	2,4	$\simeq 0$
Benzène	43,7	43,7	43,6
Toluène	21,7	21,7	21,5
Xylènes et éthylbenzène	11,3	11,3	11,3
Aromatiques (1)	64,6	64,6	64,3
Soufre total (ppm)	150	145	0,5
Soufre thiophénique (ppm)	120	120	0,2

(1) Teneur en aromatiques de l'essence C_5^+ (voir tableau II.13).

Le schéma des installations industrielles est sensiblement le même que pour les hydrogénations sélectives en présence de nickel. La technologie retenue par Bayer présente cependant une particularité : elle assure en effet le refroidissement de la charge et le maintien de la température au niveau désiré à l'aide d'un fluide réfrigérant ou d'eau.

Les tableaux II.14a et II.14b permettent de juger de l'efficacité de la dédiénisation et des caractéristiques des effluents obtenus, d'une part sur la totalité de la fraction essence, d'autre part sur une coupe C_6–C_8. Dans le premier cas, la présence d'aromatiques et d'oléfines confère au produit de bons indices d'octane ; il peut donc être valorisé comme carburant. Cependant, sa courbe de volatilité et sa densité (trop élevée) n'autorisent pas son utilisation directe ; il doit au préalable être mélangé à d'autres essences. Dans le second cas, malgré la disparition quasi complète des dioléfines et du styrène, les concentrations encore importantes en oléfines et surtout en soufre interdisent une utilisation en l'état, comme base pétrochimique, de la coupe hydrotraitée.

I.5.2.2. L'hydrodésulfuration ou hydrogénation deuxième étape

Elle diffère d'une hydrodésulfuration classique par les faibles quantités de composés soufrés initialement présentes et les teneurs encore plus basses requises pour le produit, à la fois en soufre (1 ppm pour la coupe 60–150° C) et en oléfines (50 ppm). De plus, les constituants à éliminer sont de nature thiophénique, ce qui se traduit, du fait de leur mauvaise réactivité, par des conditions opératoires relativement sévères (température élevée et forte pression d'hydrogène). Mais l'existence dans la charge de quantités résiduelles de certaines dioléfines réfractaires à la dédiénisation et surtout des oléfines a pour conséquence de rendre le milieu extrêmement réactif.

Pour contrôler l'exothermicité de la réaction, divers aménagements technologiques sont indispensables, tels que des trempes intermédiaires au sein du réacteur ; pour maintenir un taux de désulfuration correct, il est alors nécessaire de compenser par une vitesse spatiale plus faible ou une meilleure activité du système catalytique, d'autant que les risques de polymérisation imputables aux dioléfines résiduelles et aux oléfines, qui s'hydrogènent en premier, conduisent à opérer en tête de réacteur à la température la plus basse possible et avec une pression partielle d'hydrogène élevée.

Les catalyseurs usuels sont à base de sulfures de cobalt, nickel, molybdène, ou tungstène, généralement associés et déposés sur alumine. La formulation la plus répandue correspond à un **sulfure mixte de molybdène et de cobalt sur alumine.** Les durées de cycle et de vie sont supérieures à celles des systèmes catalytiques employés en hydrogénation première étape, soit 6 à 12 mois et 3 à 5 ans, et le mode de régénération est analogue.

La transformation a lieu à une température moyenne comprise entre **280 et 350° C**, sous une pression partielle d'hydrogène d'environ **$1{,}5.10^6$ Pa.**

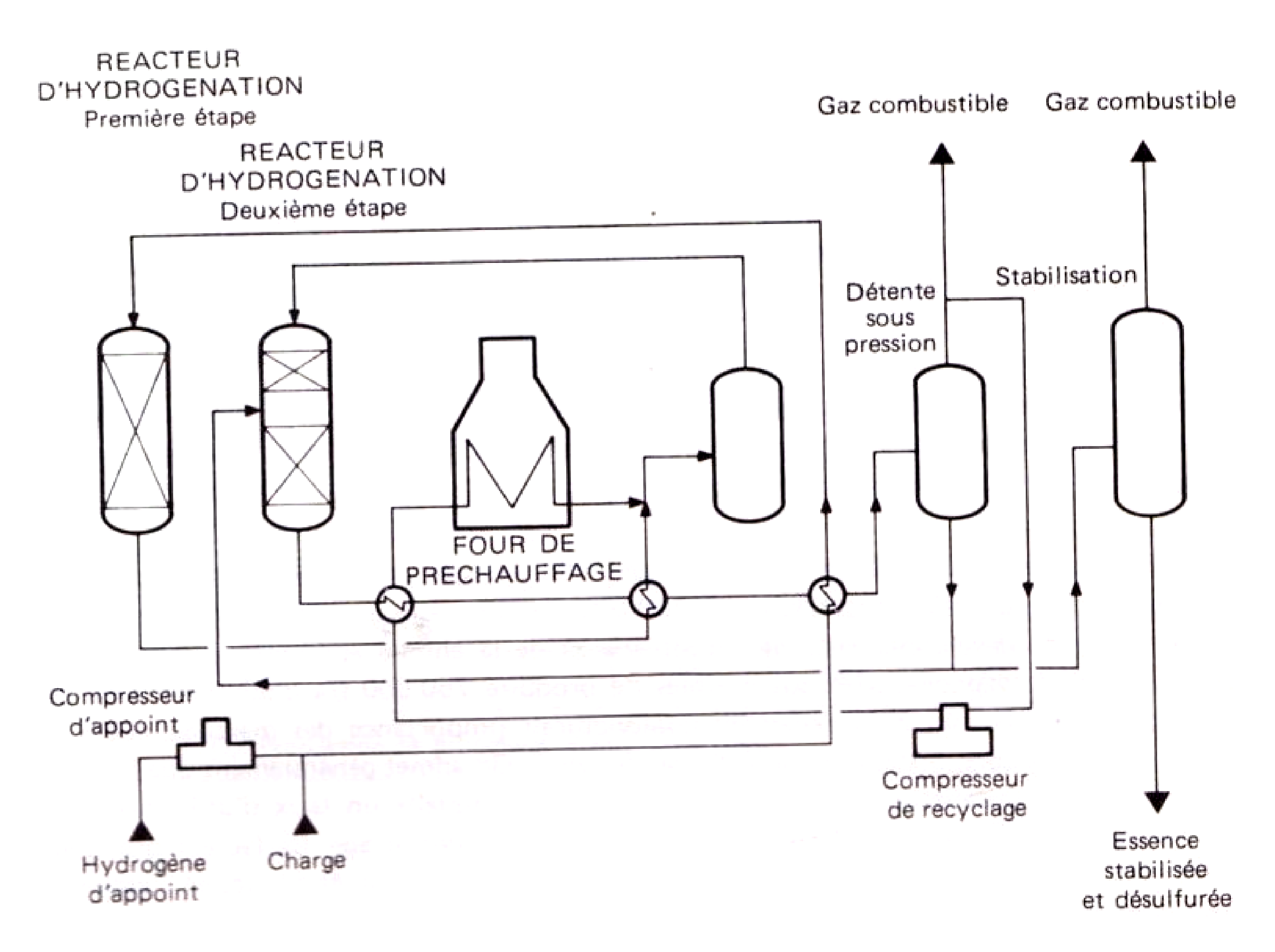


Fig. II.21 b. Hydrogénation des essences de pyrolyse. Etapes intégrées sur coupe C_6-C_8.

Les détenteurs de procédés sont les mêmes que ceux qui pratiquent la dédiénisation. Le schéma de principe (Fig. II.21a) comprend le préchauffage de la charge et de l'hydrogène par échange thermique avec l'effluent du réacteur et passage dans un four, le réacteur proprement dit, contenant les catalyseurs disposés en lits fixes entre lesquels un fluide de trempe (recyclage de produit froid) est injecté, la détente sous pression de l'effluent, afin de séparer les constituants légers dont une partie est recyclée à l'aide d'un compresseur, la stabilisation de la fraction liquide par distillation.

L'hydrodésulfuration et la dédiénisation peuvent être soit juxtaposées, avec par conséquent un fractionnement intermédiaire (coupe C_5–200° C, Fig. II.21a), soit intégrées (coupe C_6-C_8, Fig. II.21b).

Les caractéristiques d'une coupe C_6-C_8 dédiénisée et désulfurée sont présentées dans le tableau II.14b. Les pertes en hydrocarbures aromatiques par hydrogénation en naphtènes sont faibles (de l'ordre de 0,5 %).

I.6. L'ECONOMIE DU VAPOCRAQUAGE

Bien qu'initialement conçu pour produire de l'éthylène, le vapocraquage ne se justifie économiquement qu'à la condition de valoriser au mieux, comme intermédiaires pétrochimiques, les divers hydrocarbures auxquels il conduit. Ainsi, l'éthane fournit comme seul produit valorisable l'éthylène ; par contre, dans le cas du propane, on cherche à tirer profit de la vente de l'éthylène et du propylène, et dans celui des fractions pétrolières liquides (naphta-gazole) de l'éthylène, du propylène, des butènes, du butadiène et de l'essence aromatique. A l'exception de l'hydrogène, utilisé directement en mélange avec le méthane dans les traitements d'hydrogénations sélectives et parfois purifié par cryogénie, les autres effluents sont employés comme combustible sur l'unité même (méthane et hydrogène résiduaire) ou dirigés sur un pool (fuel).

De l'ordre de 50 000 t/a d'éthylène en 1950, la taille moyenne des unités de vapocraquage est actuellement d'environ 450 000 t/a. En fait, les récents progrès de la métallurgie, les développements de l'ingénierie et de la chimie appliquée permettent la construction de vapocraqueurs susceptibles de produire 750 000 t/a d'éthylène. Les paramètres limitatifs sont essentiellement conjoncturels (importance des marchés, coûts et moyens de transport, instabilité de la demande, etc.). On admet généralement que la taille optimale d'une installation de pyrolyse est celle pour laquelle un taux d'utilisation (ou de charge) de 100 % est atteint trois ans après la date de démarrage. Ce facteur prend en effet une grande importance dans l'économie d'un vapocraqueur étant donné l'ampleur des investissements à considérer.

De ce point de vue, les tableaux II.15 et II.16 fournissent pour diverses charges tout d'abord une répartition en pourcentage, entre les différentes sections de l'installation, des investissements en limites des unités de production, ensuite leur importance relative. Le tableau II.17, pour sa part, présente pour une capacité de production de 450 000 t/a d'éthylène des données d'investissements en valeur absolue (conditions Europe de l'Ouest mi-1982), ainsi que les consommations de produits chimiques, catalyseurs, utilités, etc. qui, en première approximation, sont indépendantes de la sévérité du traitement, mais varient selon la charge et dans une moindre mesure suivant la capacité.

Les investissements mentionnés ne comprennent pas les services auxiliaires et généraux ni les stockages qui, au total, représentent 40 à 50 % des investissements en limites de fabrication. Ils se rapportent à l'unité de vapocraquage complète, à l'exclusion du traitement des coupes C_4 (extraction du butadiène en particulier) et C_5^+ (hydrogénations sélectives). Ils prennent donc en compte les différentes séparations et les hydrogénations sélectives des coupes C_2 et C_3. Les consommations indiquées sont des valeurs nettes ; les gaz combustibles résiduaires sont supposés être brûlés dans les fours, alors que le fuel liquide ne l'est pas ; on constate ainsi la quasi-autonomie énergétique des vapocraqueurs opérant sur naphta.

Tableau II.15

Vapocraquage. Répartition des investissements en limites des unités de production entre les différentes sections de l'installation

Sections \ Nature de la charge	Ethane	Naphta	Gazole
Fours de pyrolyse	30	35	40
Fractionnement primaire	8	10	12
Compression-lavage-séchage	20	18	16
Déméthanisation	10	8	7
Séparation et traitement C_2	10	7	7
Séparation et traitement C_3 (1)	2	4	4
Cycles de réfrigération	20	18	14
Total	100	100	100

(1) Production de propylène qualité chimique.

Tableau II.16

Vapocraquage. Investissements en limites des unités de production. Montants relatifs selon la nature de la charge

Nature de la charge	Investissements relatifs
Ethane	80–85
Ethane/propane (50/50)	82–87
Propane	85–90
Butane	90–95
Naphta/GPL (50/50)	90–95
Naphta léger et moyen	100
Kérosène, naphta long	100–105
Naphta/gazole (50/50)	115–120
Naphta/gazole/butane	120–125
Gazole atmosphérique	110–115
Gazole sous vide	120–125

Tableau II.17

Vapocraquage. Données économiques.
Capacité de production : 450 000 t/a d'éthylène. Facteur de marche : 8 000 h/a.
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature de la charge	Ethane	Ethane/propane (50/50)	Naphta moyen	Gazole atmosphérique
Investissements en limites des unités (10^6 FF) (1)	1 200	1 300	1 500	1 800
Consommations par tonne d'éthylène				
Produits chimiques :				
Soude (100 %) (kg)	2	3	0,5	2
Monoéthanolamine (kg)	–	–	0,2	1
Divers (FF)	2	2	2	2
Catalyseurs (FF)	2	2	5	5
Utilités :				
Vapeur (t)	1	2	(–) 0,15	0,9
Combustible (10^6 kJ) (3)	10 (2)	4	–	–
Electricité (kWh)	30 (2)	40	80	100
Eau de refroidissement (m^3)	200 (2)	220	280	300
Eau de procédé (m^3)	2	2	2	2
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	8	9	12	12

(1) L'exposant d'extrapolation, de l'ordre de 0,70 pour les installations de dimensions moyennes, tend vers 0,8 pour les unités de grandes tailles et 0,6 pour les faibles capacités.
(2) Pour 100 000 t/a, les consommations d'utilités sont les suivantes : combustible : 8.10^6 kJ ; électricité : 650 kWh ; eau de refroidissement : 250 m^3.
(3) Méthane et hydrogène résiduaire sont brûlés dans les fours ; le fuel liquide est un sous-produit.

La coupe C_4, notamment issue du vapocraquage de naphta ou de gazole, ne nécessite pas, contrairement aux effluents plus légers, de traitements complémentaires systématiques de stabilisation ; elle est ainsi valorisée en fonction des besoins dans des installations distinctes de l'unité de pyrolyse proprement dite. L'essence C_5^+, par contre, doit avant toute application ultérieure être hydrogénée sélectivement ; une telle opération devrait normalement être intégrée au vapocraquage ; on la distingue techniquement et économiquement en raison des deux possibilités de valorisation qui lui sont offertes, soit comme carburant, soit comme base pétrochimique ; ces deux voies supposent en

effet des traitements complémentaires différents. Le tableau II.18 présente de ce fait séparément les données économiques qui s'y rapportent.

Tableau II.18

Hydrogénations sélectives des essences de pyrolyse.
Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Procédé	Hydro-dédiénisation	Hydrogénation totale	
Caractéristique de l'installation	Séparation des légers et lourds	Séparation intermédiaire des C_5 et C_9+	Stabilisation finale des légers
Nature de la charge	Coupe C_5+	Coupe C_5–C_9	Coupe C_6–C_8
Capacité (t/a) de charge	200 000	200 000	140 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	15,8	26,0	16,2
Charges initiales de catalyseurs (10^6 FF)	0,9 (1)	1,9 (1)	1,3 (2)
Bilan matières par tonne de charge :			
H_2 consommé (kg) 100 % – 80 %	5–17	15–50	30–100
Fuel-gas (kg)	12	35	70
C_5 (t)	0,97	0,2	–
Coupe C_6–C_8 (t)		0,7	1,0
C_9+ ou lourds (t)	0,03	0,1	–
Consommations par tonne de charge :			
Catalyseur (FF)	0,5	1,0	1,0
Utilités :			
Vapeur (MP) (t)	0,3	0,45	0,1
Electricité (kWh)	6	15	20
Combustible (10^6 kJ)	–	0,12	0,25
Eau de refroidissement (m^3)	15	25	15
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	0,5	1	1
Composition de la charge (% pds) :			
Dioléfines		38	27
Oléfines		16	14
Aromatiques		36	53
Paraffines		10	6
Soufre total (ppm)		500	1 500
Soufre acide (ppm)		20	50

(1) Dont $0{,}3.10^6$ FF de métaux précieux récupérables.
(2) Dont $0{,}2.10^6$ FF de métaux précieux récupérables.

Les installations de vapocraquage sont à l'origine de la quasi-totalité de l'éthylène produit dans le monde et d'une part importante (57 %) de la quantité de propylène valorisée en pétrochimie. Ainsi que le montrent les tableaux II.19 et II.20, ces oléfines ont de

Tableau II.19
Production. Consommation de l'éthylène en 1981

Usages (% produits)	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Polyéthylène basse densité	37,6	27,8	28,0
Polyéthylène haute densité	16,4	17,5	16,5
PVC	17,5	14,4	17,0
Polystyrène et dérivés (1)	6,9	7,4	8,0
Oxyde d'éthylène	11,4	17,4	12,5
Acétaldéhyde	3,7	2,7	7,0
Acétate de vinyle	1,2	2,4	4,0
Ethanol	2,0	2,5	0,5
Divers	3,3	7,9	6,5
Total	100,0	100,0	100,0
Production (10^6 t/a)	10,5	13,1	3,7
Capacité (10^6 t/a)	15,5	17,9	6,0
Consommation (10^6 t/a)	10,4	12,7	4,0

(1) SBR, ABS, SAN.

Tableau II.20
Production. Consommation du propylène en 1981

Usages (% produits)	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Polypropylène	30,5	27,5	38,0
Dérivés de l'acrylonitrile	17,5	16,8	22,0
Isopropanol	6,5	11,0	3,0
Cumène	7,0	10,6	4,0
Alcools "oxo"	17,0	6,8	12,0
Oxyde de propylène	10,5	12,4	7,0
Divers	11,0	14,9	14,0
Total	100,0	100,0	100,0
Production (10^6 t/a)	5,5	6,2	2,6
Capacité (10^6 t/a)	8,5	9,0	3,5
Consommation (10^6 t/a)	6,0	6,5	2,8

multiples applications et représentent des tonnages de consommations très élevés. Elles sont pour l'essentiel employées de façon captive, ce qui, pour limiter les frais de transport et de stockage, contribue au rapprochement sur un même site des centres producteurs et utilisateurs et à la création autour des vapocraqueurs de complexes pétrochimiques très diversifiés. La taille des unités de pyrolyse croissant, le gigantisme de ces ensembles augmente d'autant et tout incident de production a dans de telles situations des effets économiques considérables. Pour pallier cet inconvénient, de véritables pools d'éthylène (et de propylène) ont été créés en reliant les vapocraqueurs d'une même zone géographique par un réseau de canalisations et en aménageant des stockages souterrains importants. Aux Etats-Unis, c'est le cas par exemple de l'«Ethylene Texas Spaghetti Bowl» ; en Europe de l'Ouest, des interconnexions poussées existent également : en Grande-Bretagne, le long de la vallée du Rhin (Est de la France, Allemagne Fédérale, Benelux), en France (régions Midi—Rhône-Alpes) et en Italie (plaine du Pô).

II. LE REFORMAGE CATALYTIQUE

A l'origine, le reformage catalytique était pratiqué dans deux types différents d'installations, selon son utilisation en raffinage ou en pétrochimie. Par la suite, cette distinction, liée à la sévérité des conditions opératoires, s'est estompée en raison, d'une part de l'accroissement des besoins en carburants de haute performance, plus rapide que celui en benzène, toluène ou xylènes pour la chimie, d'autre part de la recherche d'un indice d'octane élevé, c'est-à-dire d'une augmentation de la teneur en aromatiques des reformats. Cette tendance s'est trouvée renforcée dans un premier temps par les réglementations antipollution et l'élimination partielle du plomb des essences, ainsi que par les mesures d'économie d'énergie poussant à une meilleure valorisation des coupes pétrolières.

A l'heure actuelle, pour répondre aux contraintes énergétiques accrues, les industriels recherchent à nouveau des procédés plus spécifiques. Ils ont ainsi recours en raffinage à des reformeurs opérant à haute sévérité, mais avec une plus grande stabilité de fonctionnement et des rendements en essence améliorés, et en pétrochimie à l'optimisation de la production en aromatiques BTX par l'emploi de réacteurs à haute température.

D'une manière générale, le reformage catalytique reste un procédé de raffinage, très largement décrit par ailleurs dans divers ouvrages spécialisés ; seuls sont à souligner ici les aspects principaux et les applications particulières à l'obtention des bases pétrochimiques.

II.1. LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU REFORMAGE

II.1.1. Nature des réactions mises en jeu

Comme dans le cas où l'on cherche à obtenir un nombre d'octane élevé à partir d'un mélange d'hydrocarbures, la production d'aromatiques est issue des réactions suivantes :

- La **déshydrogénation** des naphtènes (alkylcyclohexanes) en aromatiques.
- La **déshydrocyclisation** des paraffines et isoparaffines en aromatiques.

Il faut y joindre l'**isomérisation** des paraffines en isoparaffines et des alkylcyclohexanes, transformations qui alimentent les précédentes.

Diverses réactions parasites ont également lieu ; les plus importantes sont les suivantes :

- La formation de coke.
- L'hydrocraquage des paraffines et des naphtènes.
- La déméthanation.

II.1.2. Considérations thermodynamiques et cinétiques

La stabilité des aromatiques par rapport aux autres hydrocarbures croît avec la température (Fig. II.1) ; de ce fait, on opère à plus de 300° C. Cependant, la compétition cinétique entre les réactions souhaitées et parasites conduit à choisir des conditions opératoires spécifiques des transformations visées :

– La **déshydrogénation** des naphtènes en aromatiques est très endothermique (ΔH : 210 kJ/mol) et exentropique : elle est favorisée par un accroissement de la température et un abaissement de la pression. La vitesse de la réaction diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la charge ; mais elle demeure notablement plus élevée que celle des autres réactions qui augmente au contraire avec le nombre d'atomes de carbone.

– La **déshydrocyclisation** des paraffines est encore plus endothermique et exentropique que la déshydrogénation (ΔH : 250 kJ/mol) ; elle est donc favorisée par une température plus élevée et une pression plus basse ; mais elle est par contre beaucoup plus lente que celle-ci et, à cause de sa faible vitesse, elle ne devient importante que si les conditions opératoires adoptées sont sévères (température élevée et basse pression).

– L'**isomérisation** des n-paraffines en isoparaffines ou des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes est faiblement exothermique (ΔH : – 10 à – 20 kJ/mol) et très rapide dans les conditions usuelles de fonctionnement. De ce fait, elle est peu sensible à une variation de température et insensible à la pression, mais elle est inhibée par les aromatiques formés par déshydrocyclisation.

L'équilibre thermodynamique de l'isomérisation est constamment déplacé par les deux réactions précédentes.

– La **formation de coke,** qui résulte d'un craquage poussé des hydrocarbures, est favorisée par une haute température et une basse pression. Elle constitue une des réactions parasites les plus gênantes, puisqu'elle entraîne une diminution de l'activité des catalyseurs utilisés. Elle est combattue en maintenant une pression d'hydrogène qui oriente la réaction vers l'hydrocraquage.

– L'**hydrocraquage** est une réaction exothermique (ΔH : – 40 kJ/mol) thermodynamiquement complète dans les conditions opératoires usuelles, mais limitée par une vitesse de réaction lente. A température plus élevée, cette transformation peut devenir plus importante que l'isomérisation et la déshydrogénation. Elle le devient d'autant plus que la concentration en aromatiques croît.

Ces considérations sont illustrées par le calcul thermodynamique, dont certains résultats sont rassemblés dans le tableau II.21.

Tableau II.21

Reformage catalytique. Données thermodynamiques

Réactions	Température (° C) d'équilibre pour une conversion de 90 %			
	$0,1.10^6$ Pa	$1,0.10^6$ Pa	$2,5.10^6$ Pa	$5,0.10^6$ Pa
Cyclohexane → benzène + 3 H_2	294	355	443	487
Méthylcyclopentane → benzène + 3 H_2	315	391	492	540
n-hexane → benzène + 4 H_2	354	487	562	623
Méthylcyclohexane → toluène + 3 H_2	248	320	356	385
n-heptane → toluène + 4 H_2	305	428	496	550

En théorie, les conditions favorables correspondent à une pression de $0,1.10^6$ Pa et à des températures ne dépassant pas 350° C. Mais alors, les réactions de craquage (formation de coke) sont trop importantes. La sélectivité de l'opération s'en trouve réduite. Il devient de ce fait nécessaire d'activer sélectivement les réactions conduisant aux aromatiques et d'opérer sous une pression partielle d'hydrogène suffisante.

II.1.3. Activation catalytique des réactions

1. Les types de catalyseurs

L'activation des réactions est réalisée par des catalyseurs susceptibles de favoriser aussi bien l'isomérisation et la cyclisation que la déshydrogénation. De ce fait, les **systèmes catalytiques** mis en œuvre sont **multifonctionnels,** c'est-à-dire qu'ils possèdent en théorie :

– Une **fonction hydrogénation-déshydrogénation,** apportée par la présence d'un métal. Cet élément doit être actif et stable aux températures de réaction ($\simeq 500^{\circ}$ C) et sa teneur doit être contrôlée pour éviter autant que possible les réactions de déméthanation.

– Une **fonction acide,** fournie par le support avec ou sans l'addition d'un composé halogéné qui favorise à des degrés divers les réactions d'isomérisation et de cyclisation. L'acidité doit être contrôlée pour modérer l'hydrocraquage.

Deux types de catalyseurs peuvent être alors envisagés en pratique :

- Les uns contiennent des oxydes ou sulfures de Cr, Mo, Co, Ni, W.
- Les autres renferment des métaux nobles ; le plus souvent, il s'agit de platine seul ou associé à d'autres constituants métalliques.

Les oxydes ou sulfures ont été les premiers employés, parce que peu sensibles aux composés soufrés de la charge ; ils ont cependant été abandonnés à cause de leur faible sélectivité, au profit des catalyseurs à base de métaux nobles dont les caractéristiques, pour les systèmes conventionnels, sont les suivantes :

– Le support est constitué le plus souvent par une **alumine** γ, additionnée d'un composé halogéné : chlorure ou fluorure seuls ou en mélange. Il se présente, fini, sous forme d'extrudés de 1,5 mm de diamètre environ, dont la surface spécifique atteint 200 m^2/g, ou de billes dans le cas de systèmes régénératifs.

– La teneur en **métal noble (platine)** est comprise entre **0,2 et 0,8 % poids.**

Plus récemment, de nouveaux catalyseurs bi et multimétalliques ont été commercialisés :

– Tout d'abord, l'introduction de rhénium a permis d'obtenir une plus grande stabilité des performances dans le temps, liée à une apparente tolérance vis-à-vis des dépôts de coke, avec pour conséquence la possibilité soit de réaliser des durées de cycles plus longues, soit d'opérer dans des conditions plus sévères (pression plus basse, taux d'hydrogène plus faible, température plus élevée).

– Par la suite, l'utilisation de divers autres promoteurs s'est traduite en plus par une meilleure sélectivité intrinsèque (rapport des vitesses d'aromatisation et de craquage du n-heptane). Cette amélioration s'accompagne d'une baisse d'activité, compensée par une élévation de température, d'une stabilité comparable, et entraîne donc un accroissement des rendements.

Le rôle de ces ajouts, qui peuvent intervenir en association bi ou multimétalliqu (rhénium, iridium, ruthénium, argent, or, germanium, etc.), est mal connu. Ils permet traient d'exalter les propriétés du platine en le maintenant dans un état convenable d dispersion et de moduler le caractère acide du support. Ils s'opposeraient au frittage de cristallites de métaux par la formation d'alliages ou de "clusters" (amas polymétalliques)

2. L'activité des catalyseurs

Elle est réduite par deux phénomènes :

– La formation de dépôts de coke au cours du traitement ; ce dépôt est éliminé lors de la régénération.

– La présence dans la charge de poisons qui sont en partie retirés par un prétraitement.

a) La formation de coke

Elle est imputable aux composés oléfiniques et dioléfiniques dont l'apparition peut être limitée par un abaissement de la température, une augmentation de la pression et une élévation du rapport hydrogène/hydrocarbures dans le réacteur.

Elle dépend aussi de la nature de la charge, de sa teneur en hydrocarbures polycycliques et en molécules longues. L'effet du coke est de diminuer la surface active du catalyseur, ce qui entraîne une baisse progressive de la conversion. Afin de pallier cet inconvénient, on commence par accroître lentement la température. Lorsque la température maximale que peut supporter le catalyseur est atteinte, il est nécessaire d'arrêter l'opération pour effectuer une régénération.

La quantité de coke peut varier de 1 à 14 % du poids du catalyseur selon les conditions et le type de réacteur. La régénération par brûlage est conduite très progressivement, à moins de 500° C, de façon à éviter les surchauffes locales, préjudiciables au système catalytique. Elle se fait, après purge à l'azote, à l'aide d'un gaz dont la teneur en oxygène est portée graduellement de 2 à 15 % volume. La teneur en coke est ainsi ramenée à 0,2 % poids maximum.

Cette opération est encore beaucoup plus délicate à conduire avec les catalyseurs multimétalliques, dont il faut éviter le départ des ajouts par sublimation ou destruction.

b) Les poisons du catalyseur

Les catalyseurs au platine sont particulièrement sensibles à l'empoisonnement qui peut être provoqué :

– de façon permanente par les métaux : arsenic, plomb, cuivre et mercure ;
– de façon réversible par le soufre, l'azote, l'eau et les halogénures.

Il est donc nécessaire d'effectuer une purification préalable de la charge. A titre d'exemple, les teneurs maximales en impuretés avant et après le traitement de la charge sont rassemblées dans le tableau II.22.

Tableau II.22

Teneurs maximales en impuretés de la charge au reformage catalytique

Impuretés		Teneurs	
		Avant prétraitement	Après prétraitement
Arsenic	(ppb)	50	20
Plomb	(ppb)	50	
Cuivre	(ppb)	50	
Azote	(ppm)	2	1
Chlore organique	(ppm)	2	0,1
Eau	(ppm)	30	4
Soufre	(ppm)	200 à 1 000	10 ou 5 suivant le NO

– Le soufre et les composés soufrés conduisent à la formation d'H_2S qui inhibe la fonction hydrogénation-déshydrogénation du système catalytique par adsorption sur le platine. Cette inhibition temporaire est mise à profit avec les catalyseurs conventionnels neufs, dont on limite temporairement la trop grande activité par l'injection de 0,2 à 0,4 % poids d'H_2S dans la charge, afin d'éviter une formation prématurée de coke.

Les systèmes bimétalliques sont dans l'ensemble plus sensibles que le platine seul à la présence de poison dans les charges (soufre en particulier). La spécification demandée est alors en général inférieure à 3 ppm ; certains catalyseurs peuvent néanmoins travailler avec une teneur supérieure (5 ppm).

– L'azote et ses dérivés agissent par production d'ammoniac qui inhibe la fonction acide du catalyseur.

– L'eau et les composés halogénés ont des rôles complémentaires. L'eau présente en excès provoque un entraînement des halogènes et une diminution de l'activité isomérisante et craquante du catalyseur ; présente en trop faible quantité, elle facilite la formation de méthane. La teneur optimale en eau du gaz de recyclage doit être comprise entre 5 et 60 ppm suivant les types de catalyseurs utilisés. On peut réajuster les proportions par injection d'eau ou d'halogènes (sous forme de CCl_4 par exemple) selon le cas.

— La sensibilité aux poisons permanents est la même pour les divers types de catalyseurs (As $<$ 0,001 ppm, Pb, Cu ou Hg $<$ 0,05 ppm chacun à l'entrée des réacteurs).

Le prétraitement vise principalement à l'élimination des composés soufrés, généralement par une hydrodésulfuration de la charge, suivie d'une colonne de stabilisation pour séparer l'H_2S formé. Cette opération a l'avantage d'éliminer simultanément les autres contaminants.

II.2. LA MISE EN ŒUVRE INDUSTRIELLE DU REFORMAGE CATALYTIQUE

II.2.1. Les principaux types d'installations

Jusqu'en 1971, on distinguait deux types d'unités :

— Les unes **semi-régénératives**, avec traitement in situ du catalyseur, lors d'arrêts périodiques tous les 6 mois à 1 an.

— Les autres **régénératives cycliques**, avec utilisation d'un réacteur supplémentaire dit «swing» à même, lors des régénérations, de remplacer successivement chacun des autres réacteurs et d'assurer ainsi une production ininterrompue.

Avec le développement des systèmes catalytiques multimétalliques est apparue une nouvelle génération de procédés, dits **régénératifs.** Ils opèrent par soutirage et régénération en continu du catalyseur qui est ensuite recyclé aux réacteurs. Cette technologie s'applique à la production d'essence et spécifiquement à celle d'aromatiques ; elle supporte en effet des conditions de traitement plus sévères qui permettent une cyclisation poussée des paraffines, l'élimination par hydrocraquage de celles qui subsistent et l'hydrodésalkylation des composés les plus lourds.

II.2.2. Les conditions opératoires

Les réacteurs sont, suivant le cas, au nombre de trois ou quatre, disposés en série, avec chauffages préalable de la charge et intermédiaire des effluents. Le tableau II.23 donne un aperçu des conditions opératoires moyennes.

Pour les reformages conventionnels comportant trois réacteurs en série, les variations de température entre l'entrée et la sortie sont les suivantes :

. de -30 à -70° C pour le premier, avec un effluent à environ 440–450° C
. de -5 à -40° C pour le second, avec un effluent à environ 480–490° C
. de -10 à $+10$° C pour le troisième, avec un effluent à environ 490–510° C.

Tableau II.23

Procédés	Domaine général d'évolution	Semi-régénératif	Régénératif cyclique	Régénératif	Production spécifique d'aromatiques
Pression (10^6 Pa)	0,7 à 4	1,5 à 2,5	0,7 à 1,5	1	0,7 à 1,5
Température (° C) en début et fin de cycle	480 à 550	510 à 540	510 à 540	510 à 540	520 à 550
Rapport molaire H_2/hydrocarbures de la charge	3 à 10	5 à 6	4 à 5	3 à 4	≃ 5
VVH (h^{-1})	1 à 4	2 à 3,5	3,5 à 4	1,5 à 4	≃ 2

II.2.3. Les catalyseurs

Les oxydes ou sulfures utilisés autrefois en lit fluide ayant été abandonnés, on distingue parmi les catalyseurs bifonctionnels les catégories suivantes :

- Les systèmes conventionnels qui peuvent être :
  - . à forte teneur en platine (0,6 % poids) : R 12 d'U.O.P., RD 150 d'Engelhard, RG 101, 402 et 404 d'I.F.P., etc. ;
  - . à faible teneur en platine (0,2 à 0,4 % poids) : R 11 d'U.O.P., RD 150 C d'Engelhard, 3 L d'Houdry, RG 412 et 414 d'I.F.P., etc.
- Les catalyseurs bimétalliques : R 16 (Pt-Re), R 20, R 22 (Pt-Ge) et R 50 d'U.O.P., série E 500 d'Engelhard, Pt-Re de Chevron, HR 51 d'Houdry, catalyseurs Esso, RG 422, 424 (Pt 0,6 %), RG 432, 434 (Pt 0,35 %) d'I.F.P., etc. Les catalyseurs R 15, R 18 d'U.O.P. et RG 442 d'I.F.P. à 0,35 % poids de platine permettent d'optimiser la production de C_3–C_4 en exaltant la fonction acide du support par l'addition en quantités accrues de composés halogénés (chlore, fluor).
- Les catalyseurs multimétalliques : séries R 30 et R 60 d'U.O.P., série E 600 d'Engelhard, KX 130 (Pt-Ir) d'Esso, catalyseur Pt-Pb d'Asahi, le «Specialty catalyst» d'Amoco, RG 451 (Pt 0,35 %) et RG 461 (Pt 0,6 %) d'I.F.P., etc.

II.2.4. Les équipements

Au cours du temps, leur conception s'est adaptée à l'évolution suivie par les catalyseurs, c'est-à-dire à des conditions opératoires plus sévères, notamment aux très basses pressions. Cette situation s'est traduite par une diminution sensible de la perte de charge maximale admissible dans les fours, les échangeurs et les réacteurs ; celle-ci conditionne en effet, à un niveau donné de pression, le dimensionnement du compresseur de recyclage de l'hydrogène, et par suite son coût.

On a tout d'abord cherché à réduire l'épaisseur du lit catalytique, en imaginant successivement un **écoulement gazeux** soit **axial**, soit **radial.** Dans le premier cas, le réacteur est cylindrique ou mieux sphérique, ce qui permet un gain en poids de matériel ; dans le second, on réalise des couronnes cylindriques de catalyseur de faible épaisseur, avec une distribution du type «scallops» permettant une alimentation périphérique, et une cheminée centrale destinée à collecter le produit. L'effort s'est ensuite porté sur l'amélioration des fours (du type boîte avec double chauffage et grand nombre de passes) et des échangeurs (à contre-courant pur et soufflet de dilatation, disposés de préférence verticalement pour des raisons d'entretien et d'encombrement).

Le fonctionnement à basse pression a pour inconvénient une récupération incomplète par détente des produits liquéfiables tels que propane et butanes, qui sont alors en partie perdus dans la purge. Pour limiter ces pertes, il faut prévoir une séparation complémentaire (absorption ou réfrigération).

Enfin, la commercialisation des procédés régénératifs a complètement modifié la conception même des installations par l'introduction d'équipements du type «lifts».

II.2.5. Les principaux procédés de reformage

Parmi les nombreux procédés actuels, on distingue :

– Soit des techniques de reformage proprement dites : Ultraforming (Standard Oil), Houdriforming (Houdry), Powerforming (Esso), Platforming (U.O.P.), Magnaforming (Engelhard, Atlantic Richfield), Rheniforming (Chevron), Reformage catalytique (I.F.P., Engelhard, Kellog, Asahi, Amoco), etc.

– Soit des variantes obtenues par combinaison avec d'autres procédés ou destinées à des applications spécifiques : Iso-plus Houdriforming (Houdry), Selectoforming (Mobil, commercialisé par U.O.P., Chevron et I.F.P.), Aromizing (I.F.P.).

En première analyse, le schéma de principe des divers types de reformage semi-régénératifs ou régénératifs cycliques est sensiblement le même (Fig. II.22 a). Il comporte une série de trois ou quatre réacteurs et fours alternés. Le plus souvent, la charge est préchauffée tout d'abord par échange thermique avec l'effluent ; celui-ci est ensuite refroidi, puis détendu, afin de permettre la récupération et le recyclage partiel après recompression de l'hydrogène, et enfin stabilisé par élimination des constituants légers (C_2, C_3) qu'il contient. Pour les systèmes régénératifs cycliques, un réacteur supplémentaire dit «swing» est prévu.

Le principe des technologies régénératives introduites par U.O.P. et I.F.P. est totalement différent.

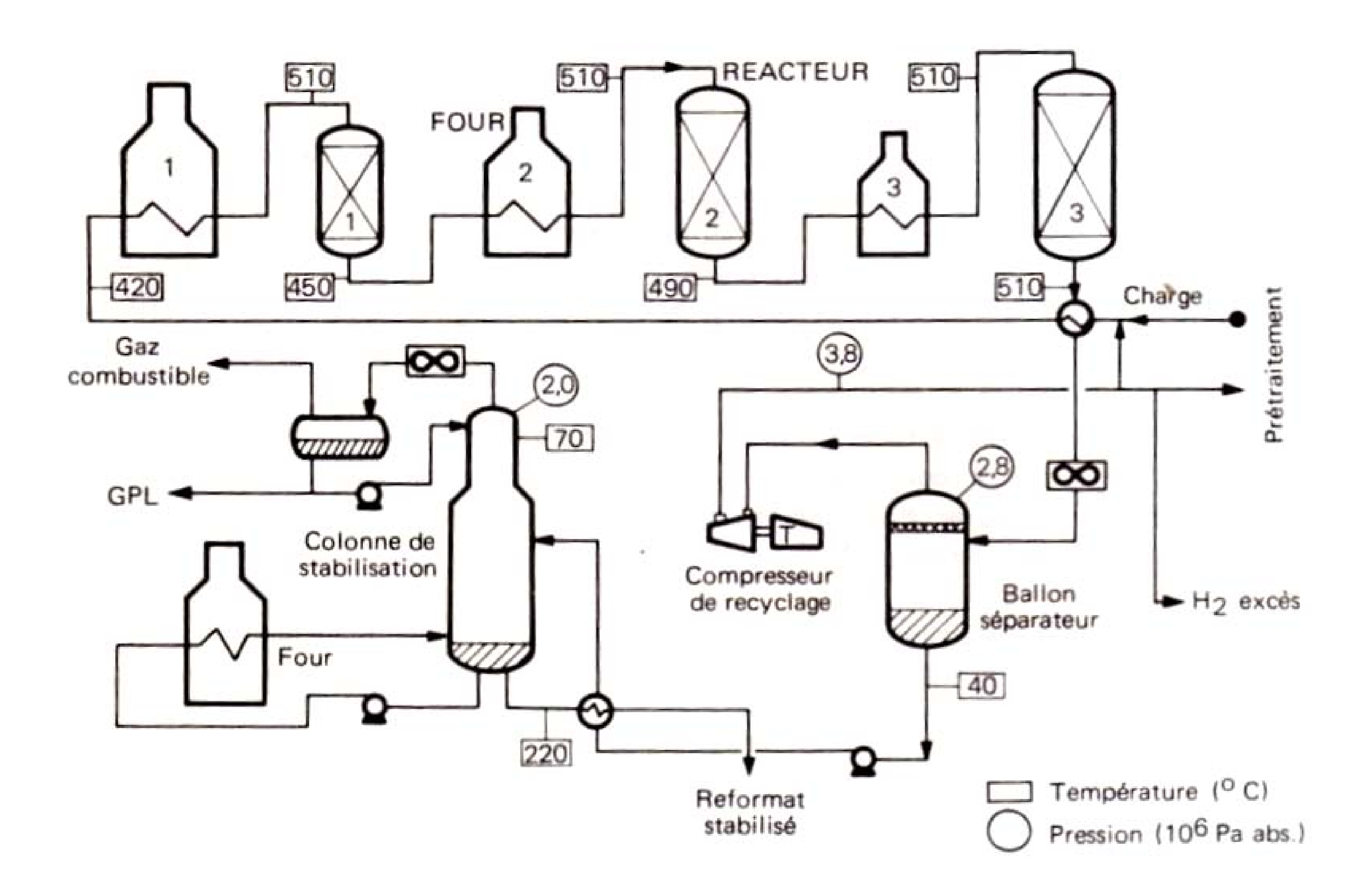


Fig. II.22 a. Reformage catalytique semi-régénératif classique.

Dans le cas du procédé U.O.P. (Fig. II.22 b), la section réaction est constituée par quatre réacteurs à écoulement radial, disposés en série ; les trois premiers sont empilés ; le dernier, qui contient la moitié de la quantité globale de catalyseur de l'unité, est à part.

Les fours agencés de façon particulière assurent une perte de charge minimale.

Le système catalytique, introduit en tête des éléments 1 et 4, s'écoule par gravité ; il est soutiré en fond des réacteurs 3 et 4, purgé des hydrocarbures qu'il retient et envoyé à l'aide de deux lifts de gaz inerte à la section régénération. Celle-ci comporte une trémie de désengagement, le régénérateur et un ballon de stockage avec une circulation par gravité. Le catalyseur est renvoyé à l'aide de deux nouveaux lifts à la section réaction. Un dispositif électronique très élaboré permet un contrôle précis du déroulement des différentes phases de l'opération.

Le procédé I.F.P. (Fig. II.22 c) s'apparente plus aux schémas conventionnels avec quatre réacteurs séparés et intermédiairement le passage de la charge au travers

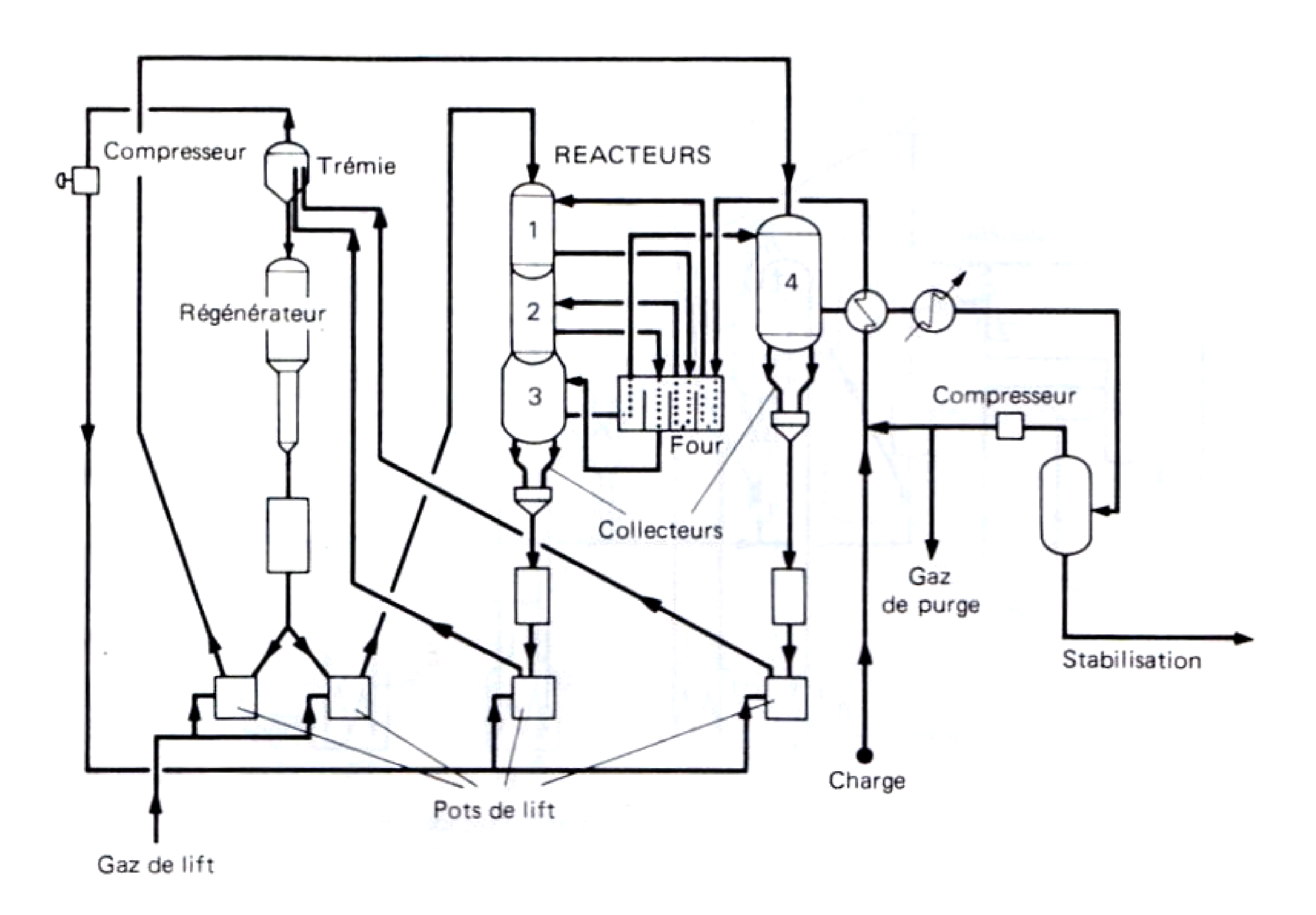


Fig. II.22 b. Reformage régénératif. Procédé U.O.P. (Platforming continu).

d'un four ; la circulation du catalyseur dans chacun de ces éléments s'effectue par gravité ; il passe de l'un à l'autre à l'aide de lifts, dont le gaz moteur est prélevé au refoulement du compresseur d'hydrogène de recyclage. En fond du dernier, il est repris par un nouveau lift et envoyé à la section régénération. Celle-ci se compose de deux ballons de stockage situés en dessus et au-dessous du régénérateur proprement dit et d'un système approprié de vannes. Le catalyseur régénéré est envoyé toujours par lift en tête du premier réacteur.

Les différentes séquences de l'opération sont programmées et entièrement automatisées.

Dans le cas de la production d'aromatiques, on effectue à la suite du reformage un fractionnement (dépentaniseur en particulier), de façon à ne conserver que la coupe qui contient les hydrocarbures recherchés.

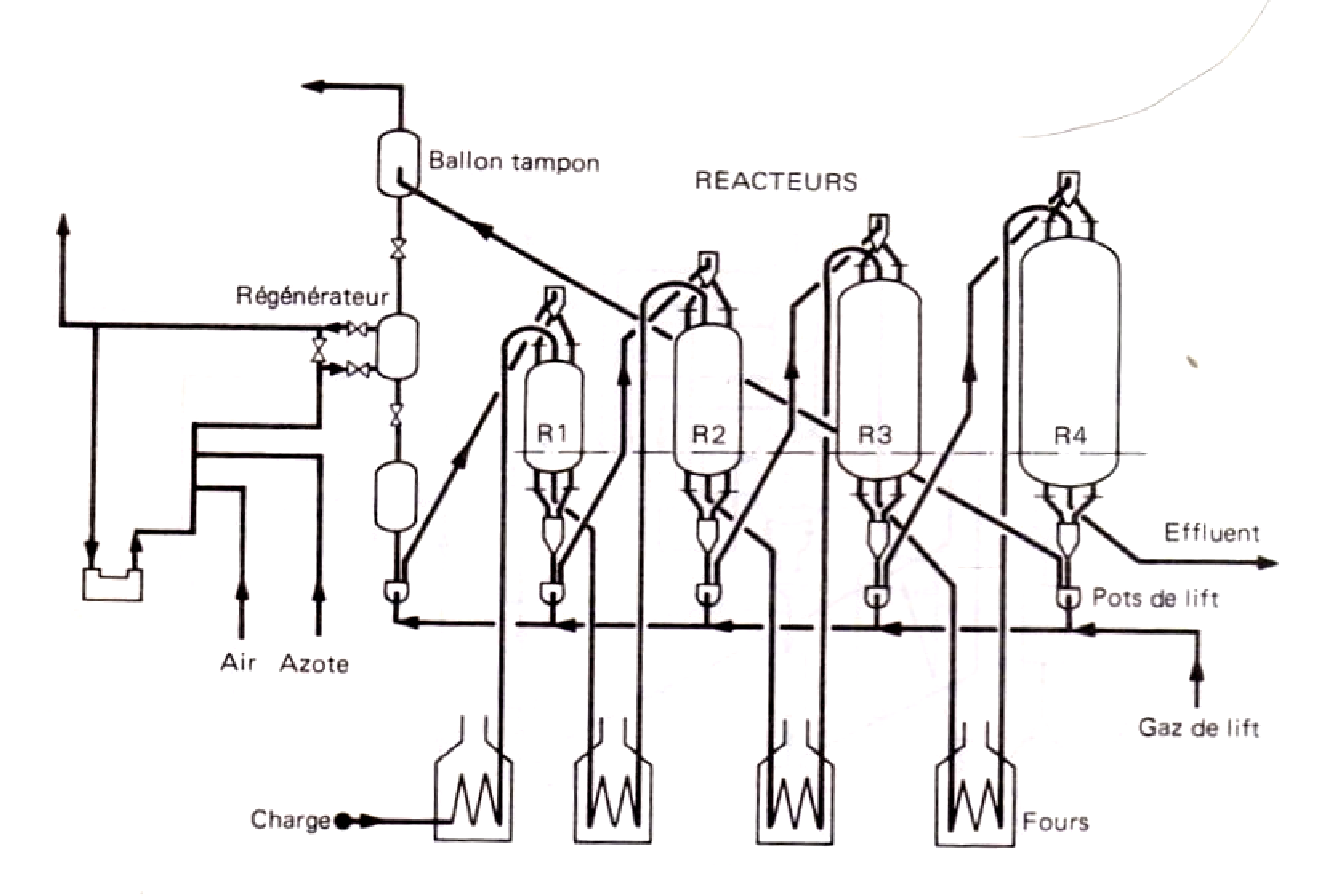


Fig. II.22 c. Reformage régénératif. Procédé I.F.P.

II.2.6. Le prétraitement

Tous les procédés de reformage comportent une section de **prétraitement** afin d'éliminer les composés de la charge nocifs au catalyseur : soufre, azote, métaux. Il s'agit d'une **hydrodésulfuration,** le cas échéant d'une **hydrodénitration,** qui se déroule en présence de catalyseurs à base de **cobalt** et de **molybdène** ou de **nickel** et de **molybdène** sur **alumine,** à une température de l'ordre de **320 à 380° C,** sous une pression partielle d'hydrogène d'environ **0,5 à 0,8.10^{6} Pa,** avec des V.V.H. de 5 à 12 h^{-1} et des taux de recyclage d'hydrogène de 50 à 75 en volume.

Le schéma de principe de l'installation (Fig. II.22 d) comprend successivement :

- Le préchauffage de la charge et de l'hydrogène tout d'abord par échange thermique avec l'effluent du réacteur d'hydrodésulfuration, puis par passage dans un four.
- Le réacteur proprement dit.
- La détente sous pression élevée de l'effluent après refroidissement et condensation partielle, afin de séparer l'hydrogène non transformé, NH_3, H_2S, etc. Une partie est recyclée, l'autre est éliminée.
- Le traitement complémentaire de la phase liquide par entraînement à la vapeur, afin de retirer les composés légers résiduels et amener le produit aux spécifications requises pour le reformage.

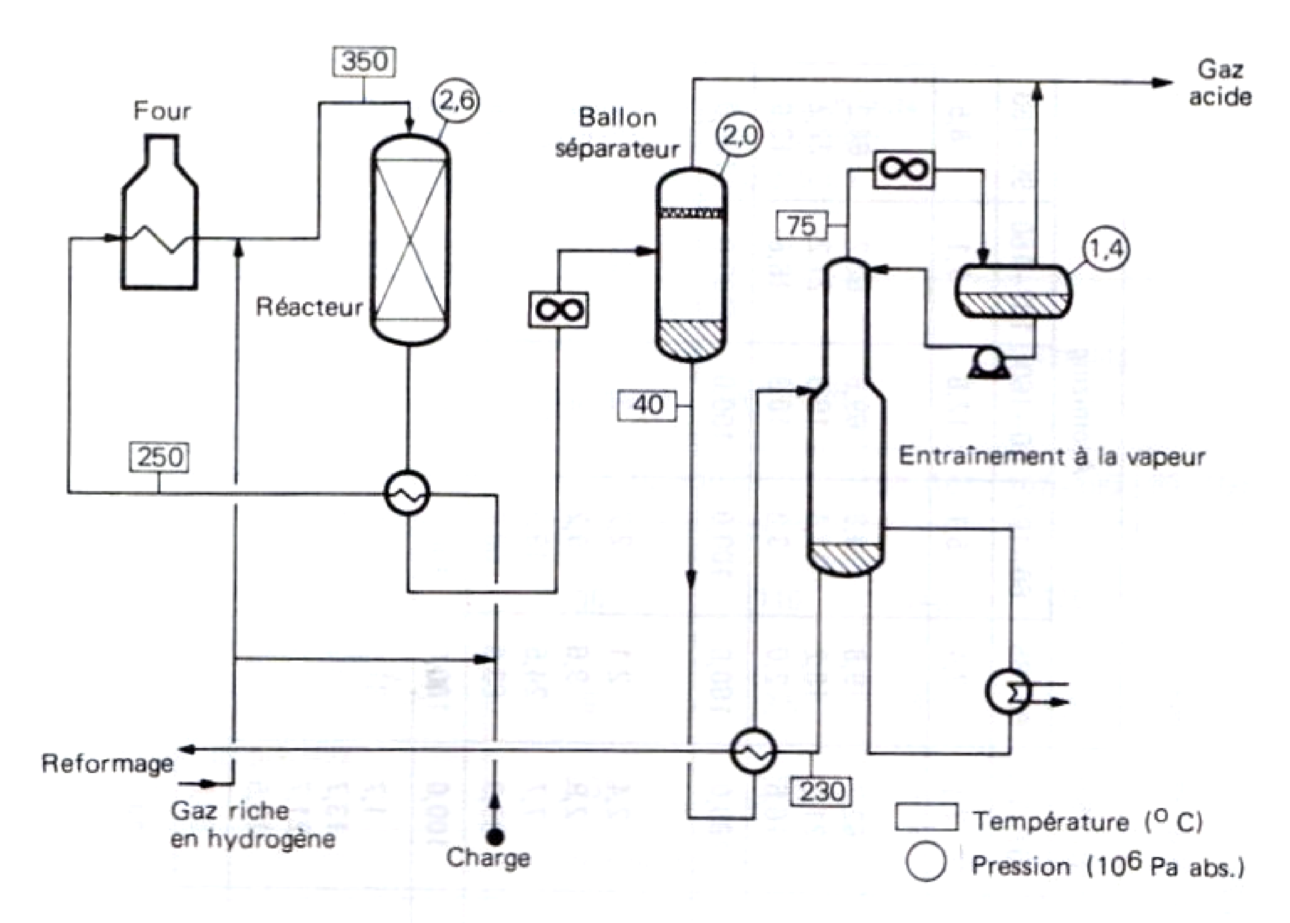


Fig. II.22 d. Reformage catalytique. Prétraitement.

Parmi les principaux procédés commercialisés, on peut citer ceux développés par B.P., Engelhard, Esso, I.F.P., Shell, Standard Oil, U.O.P., etc. Ils permettent de ramener de 200–1 000 ppm à 1–0,5 ppm la teneur en soufre de naphta 70–180° C.

II.2.7. Les performances moyennes du reformage

La composition de la charge et en particulier sa teneur en naphtènes et aromatiques constituent des paramètres importants. Pour mesurer l'aptitude d'une essence à donner des aromatiques, on a tout d'abord utilisé le facteur de caractérisation K_{UOP}[1]. On préfère actuellement employer la somme : N + 2A, où N représente le pourcentage en poids des naphtènes et A celui des aromatiques.

Théoriquement, le rendement possible en aromatiques est d'autant plus élevé que la charge à traiter contient une plus grande quantité de précurseurs directs (N + 2A variant en général de 30 à 80). Cependant, avec les catalyseurs actuels, on peut obtenir

(1) Egal à 10 pour les aromatiques purs, 11 pour les naphténiques purs ou les aromatiques légèrement substitués, 12 pour les hydrocarbures mixtes et 13 pour les produits paraffiniques purs.

Tableau II.24

Reformage de coupes BTX. Brut de Koweit

Type de reformage	Conventionnel NO 95 (1)		Régénératif NO 95 (2)		Aromizing				
Intervalle de distillation (° C)	75–140	107–160	75–140	107–160	60–85	60–107	60–160	107–160	90–160
% pds par rapport au brut	8,5	7,1	8,5	7,1	2,4	5,1	12,6	7,1	8,5
Composition de la charge (% pds) :									
Paraffines	63,6	62,2	63,6	62,2	79,8	79,3	69,6	62,2	64,2
Naphtènes	22,9	21,2	22,9	21,2	18,2	17,4	19,5	21,2	22,2
Aromatiques	13,5	16,6	13,5	16,6	2,0	3,3	10,9	16,6	13,6
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composition du produit (% pds) :									
Hydrogène	1,9	2,2	2,2	2,4	2,1	2,7	2,7	3,0	3,0
$C_1 + C_2$	5,8	3,2	4,6	2,9	9,6	9,2	8,8	5,1	6,9
GPL	11,2	9,6	9,2	7,7	24,5	19,9	14,3	9,8	11,6
Essence C_5+	81,1	85,0	84,0	87,0	63,8	68,2	74,2	82,1	78,5
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Benzène	2,1	1,7	2,0	1,7	31,9	19,5	9,3	1,6	5,2
Toluène	12,7	13,2	13,0	13,7	3,7	25,4	21,7	19,0	25,1
Aromatiques en C_8	21,8	21,2	22,3	21,7	1,1	2,9	20,8	34,3	26,2
Aromatiques en C_9+	16,3	19,2	17,2	19,5	0,3	0,3	8,8	15,2	11,2
Total	52,9	55,3	54,5	56,6	37,0	48,1	60,6	70,1	67,7
Pureté de l'hydrogène (% vol.)	81	86	84	88	67	73	74	85	80

(1) Pression : $1{,}5.10^6$ Pa.

(2) Pression : $1{,}0.10^6$ Pa.

Tableau II.25

Reformage catalytique. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de traitement : 800 000 t/a

Type de reformage	Reformage		Aromizing		
	Conventionnel	Régénératif			
Intervalle de distillation (° C)	75–140		60–107	107–160	60–160
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	90	110	140	125	145
Charges initiales de catalyseur :					
Support (10^6 FF)	5	3,5	6,5	6,5	7,5
Teneur en métaux précieux (% pds) (1)	0,35	0,35	0,6	0,6	0,6
Bilan matières	Voir tableau II.24		Voir tableau II.24		
Consommations par tonne de charge :					
Utilités :					
Combustible (10^6 kJ)	2,5	2,5	1,9	1,8	3,3
Vapeur (t) :					
HP consommée	0,12	0,12	–	–	0,5
HP produite	(–) 0,11	(–)0,11	–	–	(–)0,3
MP produite	(–) 0,17	(–)0,16	–	–	(–)0,5
Electricité (kWh)	15	25	45	30	5
Eau de refroidissement (m^3)	–	–	10	10	1
Azote (Nm^3)	0	0,6	0,7	0,7	0,7
Catalyseur (FF) (2)	2,0	1,5	2,5	2,5	2,5
Produits chimiques (FF)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	3	3	3	3	3

(1) Mi-1982, les métaux précieux étaient à 80 000 F/kg environ.

(2) Y compris l'appoint de métaux précieux.

un rendement élevé, même pour des essences à bas indice N + 2A. Le facteur K_{UOP} est lié au N + 2A par la relation empirique suivante :

$$K_{UOP} = 12,6 - (N + 2A)/100$$

Avec les procédés conventionnels, la production spécifique d'aromatiques est facilitée par le traitement de coupes étroites : 60–145° C pour l'ensemble des BTX, 65–85° C pour le benzène, 85–110° C pour le toluène, 110–145° C pour les xylènes.

Avec les reformages régénératifs, et plus précisément avec les techniques telles que l'Aromizing, les rendements en aromatiques sont encore accrus. Le tableau II.24 regroupe et compare les performances obtenues pour ces deux types de procédés.

II.3. DONNEES ECONOMIQUES

Les tableaux II.25 et II.26 rassemblent diverses informations économiques sur les principaux types de reformage catalytique et sur les unités annexes : hydrodésulfuration de la charge et séparation des C_5.

Tableau II.26

Reformage catalytique. Traitements annexes. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982).

Traitement	Prétraitement	Dépentaniseur
Capacité (t/a)	Charge : 800 000	Distillat : 60 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	31	5
Charge initiale de catalyseur (10^6 FF)	1	–
Bilan matières	voir (1)	voir (2)
Consommations par tonne de :	charge	distillat
Utilités :		
Combustible (10^6 kJ)	1,3	–
Vapeur MP (t)	0,15	2,3
Electricité (kWh)	10	20
Eau de refroidissement (m^3)	0,5	–
Catalyseur (FF)	1,0	–
Produits chimiques (FF)	0,8	–
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	1	–

(1) Charge (t) 1,0
Hydrogène d'appoint (kg) 12,5
Hydrogène de purge (kg) 0,1
Fuel-gas (kg) 9,8
Essence désulfurée (t) 1,003

(2) Charge (t) 11,5
Distillat (t) 1,0
Soutirage (t) 10,5

III. LES AUTRES SOURCES D'HYDROCARBURES OLEFINIQUES

III.1. LE CRAQUAGE CATALYTIQUE

Ce procédé, encore plus orienté vers le raffinage que le reformage catalytique, ne peut faire ici l'objet d'une étude spécifique. Cependant, certains des sous-produits auxquels il conduit représentent des sources effectives ou potentielles d'oléfines non négligeables. En effet, les capacités unitaires de traitement atteignent en moyenne à l'heure actuelle 1 000 000 de t/a. En outre, ainsi que l'indique l'analyse type du tableau II.27, les rendements en coupes légères obtenus par exemple dans une installation de craquage catalytique en lit fluide, optimisée en vue d'une production maximale de distillats moyens, constituent une fraction importante de la charge (15 à 20 % poids).

Tableau II.27

Craquage catalytique en lit fluide orienté vers la production maximale de distillats moyens. Rendements types

Nature des produits	% pds de la charge
Coupe C_2^-	4,4
Coupe C_3	2,7
Coupe C_4	4,9
Coupe C_5	5,0
Essence	27,5
Gazole léger	43,0
Résidu (fuel lourd n° 2)	8,5
Coke (brûlé dans l'unité)	4,0
Total	100,0

Enfin, comme le montre le tableau II.28, ces coupes légères ont elles-mêmes des teneurs appréciables en hydrocarbures oléfiniques. Ce sont d'ailleurs les seuls effluents provenant du craquage catalytique que le raffineur accepte éventuellement de mettre à la disposition de la pétrochimie.

Tableau II.28

Analyses types de coupes légères de craquage catalytique

Coupe C_2^-		Coupe C_3		Coupe C_4		Coupe C_5	
Hydrocarbure	% pds	Hydrocarbure	% pds	Hydrocarbure	% pds	Hydrocarbure	% pds
Hydrogène	1,3	C_2^-	0,4	C_3^-	0,5	C_4^-	2,0
Méthane	29,5	Propane	26,9	n-butane	11,0	Isopentane	31,5
Ethane	25,4	Propylène	72,0	Isobutane	33,0	n-pentane	5,5
Ethylène	20,9	C_4+	0,7	Butène-1	12,0	Pentène-1	2,5
Propane	3,5			Butène-2 cis	11,0	Pentène-2 cis	8,0
Propylène	11,8			Butène-2 trans	14,0	Pentène-2 trans	12,0
Inertes	7,6			Isobutène	18,0	Méthyl-2 butène-1	12,5
				Butadiène	ϵ	Méthyl-3 butène-1	3,5
				Acétyléniques	ϵ	Méthyl-2 butène-2	21,5
				C_5+	0,5	C_6+	1,0
Total	100,0	Total	100,0	Total	100,0	Total	100,0

D'une manière générale, les performances du procédé, c'est-à-dire la répartition des produits, évoluent en fonction des conditions opératoires (vitesse spatiale, pression, température, taux de circulation du catalyseur), de la nature de la charge et de celle du catalyseur, ainsi que de la conception même de l'unité (lits mobile ou fluide, dessins du réacteur et du régénérateur). De ce fait, les valeurs mentionnées dans les tableaux II.27 et II.28 n'apportent qu'une illustration ponctuelle.

III.2. LE CRAQUAGE THERMIQUE DES CIRES DE PARAFFINES

Le craquage thermique des paraffines normales de haute masse moléculaire produit des oléfines linéaires à double liaison essentiellement terminale qui trouvent des débouchés dans le domaine des plastifiants et des détergents.

Les charges de craquage doivent en principe renfermer le moins possible d'isoparaffines et de cycloparaffines si l'on veut obtenir des oléfines assez pures. On utilise le plus souvent les paraffines (cires) contenues dans les distillats lourds de pétrole et séparées par extraction lors de la fabrication des huiles lubrifiantes. A titre d'exemple, on peut utiliser des cires paraffiniques purifiées de point de fusion compris entre 50 et 60° C

et de teneur en huile inférieure à 0,5 % poids. Ces cires sont constituées de paraffines normales ayant de 17 à 34 atomes de carbone (90,5 % en moles), d'isoparaffines (8,2 %) et de cycloparaffines (1,2 %). Après craquage, on obtient environ 60 % poids d'oléfines renfermant jusqu'à 90 % poids d'α-oléfines. On peut aussi utiliser des gazoles de distillation directe de bruts à haute teneur en paraffines, mais, dans ce cas, la pureté des oléfines baisse évidemment. Elles sont en effet souillées d'hydrocarbures aromatiques, dioléfiniques et saturés.

Une unité de craquage thermique de cires consiste en un four, une colonne de séparation primaire, une colonne de stabilisation puis une section de distillation.

La charge est vaporisée, mélangée à de la vapeur d'eau jusqu'à 40 % poids, puis entre dans un four tubulaire où le temps de séjour est de quelques secondes (entre 2 et 10 s) à **500–600° C.** La conversion par passe est relativement faible (15 à 30 %) pour éviter les réactions secondaires. On opère à la **pression atmosphérique ou sous une légère pression.** Une trempe directe, ou par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur, assure la production de vapeur. Le fractionnement primaire permet le recyclage de la partie non convertie de la charge.

On enlève les oléfines inférieures à C_5 ou C_6 à l'aide d'une colonne de stabilisation. On sépare ensuite dans deux autres colonnes les coupes C_6–C_9, C_{10}–C_{13} en tête et C_{14}–C_{18} en fond.

Les oléfines produites n'ont pas la pureté de celles qui résultent de l'oligomérisation de l'éthylène. Elles renferment en particulier des petites quantités de diènes et de composés cycliques.

III.3. L'OLIGOMERISATION DES OLEFINES LEGERES

La polyaddition d'oléfines légères (éthylène, propylène, butènes), limitée à quelques unités, conduit à des oléfines oligomères de masse moléculaire multiple de l'oléfine de départ.

On peut distinguer notamment :

- **L'oligomérisation de l'éthylène** au moyen de complexes organométalliques.
- **La dimérisation et la codimérisation d'oléfines** à deux, trois ou quatre atomes de carbone.

III.3.1. Oligomères de l'éthylène

La production d'**α-oléfines linéaires** à nombre pair d'atomes de carbone est réalisée à partir d'éthylène grâce à des catalyseurs découverts par K. Ziegler et constitués par des **complexes** de coordination de l'**aluminium** et du **titane**. Cette voie a été commercialisée à l'origine par **Continental Oil Co. (procédé Alfène).**

III.3.1.1. Les procédés

La réaction comporte deux étapes :

– La **polymérisation proprement dite, ou réaction de croissance,** au cours de laquelle les molécules d'éthylène sont progressivement insérées dans la liaison carbone-métal du triéthylaluminium, conduisant à des molécules de trialkylaluminium à longue chaîne alkyl. Cette réaction a lieu entre **100 et 120° C,** sous une pression voisine de **10.10^6 Pa** :

$$Al\,(C_2H_5)_3 + 3\,n\,C_2H_4 \longrightarrow Al\,[-(CH_2-CH_2)_n - C_2H_5\,]_3$$

– Le **déplacement,** au cours duquel la chaîne alkyl quitte l'aluminium sous forme d'oléfine à double liaison terminale, alors que l'éthylène reforme la chaîne éthyl du triéthylaluminium :

$$Al\,[-(CH_2-CH_2)_n - C_2H_5\,]_3 + 3\,C_2H_4 \longrightarrow$$
$$3\,CH_2 = CH - (CH_2-CH_2)_{n-1} - C_2H_5 + Al\,(C_2H_5)_3$$

Cette seconde transformation s'effectue entre **200 et 300° C,** sous une pression inférieure **(5.10^6 Pa).** Le triéthylaluminium est récupéré et recyclé.

Industriellement, le procédé est en général réalisé en deux temps : croissance puis déplacement, mais on peut aussi opérer en une seule étape vers **200° C,** sous **25.10^6 Pa** en présence de quantités beaucoup plus faibles de triéthylaluminium (0,5 % poids). Dans ce cas, la récupération de l'alkylaluminium n'est pas nécessaire ; on se contente de l'hydrolyser avec formation d'alumine. **Ethyl Corporation** aux Etats-Unis utilise le procédé en deux étapes, **Gulf Oil** aux Etats-Unis et **Mitsubishi Chemical** au Japon celui en une étape.

Des variantes à cette technique d'oligomérisation de l'éthylène ont été apportées par Esso et par Mitsui Petrochemical, qui utilisent des catalyseurs à base de titane, et Shell, qui fait appel à un complexe du nickel avec des phosphines.

III.3.1.2. Les performances

Les α-oléfines obtenues ont une pureté qui dépasse 95 % mole en oléfines terminales et ne présentent ni structures ramifiées, ni impuretés dioléfiniques ou cycliques. Ces α-oléfines, toutes à nombre pair d'atomes de carbone, sont produites avec des rendements qui varient suivant une distribution statistique, avec par exemple un maximum en $C_{10}-C_{12}-C_{14}$ si le produit recherché est destiné à la fabrication d'alkylbenzène linéaire. A cause du faible rendement d'une coupe donnée, on conçoit que la valorisation de toutes les autres fractions est une nécessité économique. La valorisation des fractions légères et lourdes étant souvent problématique, la société **Shell** aux Etats-Unis a mis au point le procédé **SHOP** (Shell Higher Olefin Process), dans lequel ces effluents sont transformés en coupe pour détergents par isomérisation et métathèse.

III.3.1.3. La métathèse des oléfines

La réaction de métathèse ou **transalkylidénation** est catalysée par des complexes du **tungstène**, du **molybdène** ou du **rhénium** en phase hétérogène ou homogène et consiste en une coupure de la double liaison avec formation de deux nouvelles oléfines.

Schématiquement, on a la réaction suivante :

$$R_1\text{CH}{=}\text{CH}R_2 + R_1\text{CH}{=}\text{CH}R_2 \rightleftharpoons R_1\text{CH}{=}\text{CH}R_1 + R_2\text{CH}{=}\text{CH}R_2$$

La première application industrielle de la métathèse a été la transformation du propylène en éthylène et en butènes-2. Ce procédé, développé par **Phillips** (procédé Triolefin) en 1967 au Canada (31 500 t/a), a été arrêté en 1975. Dans la technique SHOP de **Shell**, après séparation de la coupe $C_{10}-C_{14}$, les fractions plus légères et plus lourdes sont dans un premier temps isomérisées pour déplacer les doubles liaisons terminales vers l'intérieur de la chaîne, puis les oléfines internes ainsi obtenues sont soumises à la métathèse en présence d'éthylène (éthénolyse) avec formation d'oléfines terminales. On produit ainsi un supplément d'oléfines dans la coupe «détergents» ; les oléfines à nombre de carbones trop faible ou trop élevé sont recyclées.

III.3.1.4. Données économiques

Pour le procédé SHOP, les investissements en limites d'unité pour une capacité de production de 230 000 t/a d'oléfines, comportant 105 000 t d'α-oléfines $C_{12}-C_{20}$ et 125 000 t d'oléfines internes $C_{11}-C_{14}$, s'élèvent à environ 300.10^6 FF (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Les consommations par tonne de produit sont les suivantes :

Ethylène (t)	1,05	Electricité (kWh)	205
Catalyseur (kg)	0,78	Vapeur (t)	9,65
		Eau de refroidissement (m^3)	523.

La main-d'œuvre comprend 12 opérateurs postés.

Les capacités de production des α-oléfines sont rassemblées dans le tableau II.29.

Tableau II.29

Capacités de production des α-oléfines (10^3 t/a)

Pays	Sociétés	Procédés	Capacités 1980
Etats-Unis	Shell Chemical	Oligomer.Ethylene	200
	Chevron	Craquage de cires	55
	Ethyl Corporation	Oligomer.Ethylene (2 étapes)	180
	Gulf Oil	Oligomer.Ethylene (1 étape)	90
Europe de l'Ouest			
France	Shell Chimie	Craquage de cires	120
Pays-Bas	Shell Nederland	Craquage de cires	180
Royaume-Uni	Shell Chemical	Oligomer.Ethylene	175
Japon	Mitsubishi	Oligomer.Ethylene (1 étape)	30

III.3.2. Dimères et codimères d'oléfines

On peut obtenir des oléfines ayant de 4 à 8 atomes de carbone par dimérisation et codimérisation d'éthylène, de propylène ou de butènes.

III.3.2.1. La dimérisation de l'éthylène en butène-1

Bien que réalisable avec des catalyseurs du type Ziegler, cette transformation n'est pas pratiquée industriellement ; le vapocraquage reste la source la plus économique de butène-1.

III.3.2.2. La dimérisation du propylène

En présence de **triéthylaluminium,** on obtient selon le procédé **Goodyear-Scientific Design** avec une sélectivité de 99 % mole le méthyl-2 pentène-1. La réaction a lieu vers **200° C** sous **20.10^6 Pa.** Le méthyl-2 pentène-1 est le point de départ d'une synthèse de l'isoprène, dans laquelle il est d'abord isomérisé en méthyl-2 pentène-2 puis craqué en isoprène.

En présence de **potassium** ou d'**organopotassiques,** il se forme avec une sélectivité molaire supérieure à 95 % du méthyl-4 pentène-1. On opère dans ce cas vers **150–200° C** en présence de K/K_2CO_3, **en phase liquide.** Ce procédé, mis au point par B.P. en Grande-Bretagne, est actuellement industrialisé par **Mitsui Petrochemical** au Japon, qui utilise le produit comme monomère du polyméthyl-4 pentène-1 (TPX), matière plastique transparente à point de fusion élevé. En présence de catalyseurs acides (acide phosphorique sur support par exemple), le propylène fournit un mélange de trimère et de tétramère. Dans le procédé **U.O.P.**, on opère en lit fixe sur H_3PO_4/H_2SO_4 vers 200° C et sous 5.10^6 Pa. Le tétramère (dodécène) a été utilisé comme base pour des détergents qui, insuffisamment biodégradables, sont actuellement interdits par la législation.

III.3.2.3. La dimérisation de l'isobutène

Elle est pratiquée industriellement sur des catalyseurs acides (H_2SO_4, résines échangeuses d'ions) et conduit à l'isooctène, mélange de triméthyl-2, 2, 4 pentène-1 et de triméthyl-2, 2, 4 pentène-2.

Le procédé **Bayer opère en phase liquide à 100° C,** en présence d'une **résine échangeuse d'ions.** Avec un taux de conversion très élevé (99 %), il se forme 75 % mole de dimères et 25 % de trimères. Une unité de 90 000 t/a fonctionne selon ce procédé à Dormagen (Erdölchemie). Le principal débouché de l'isooctène est l'alcool nonylique utilisé dans la synthèse de plastifiants.

III.3.2.4. La dimérisation du propylène et des butènes pris isolément ou en mélange

Il s'agit là d'un procédé de raffinage dont la motivation initiale a été l'amélioration de l'indice d'octane des essences. L'intérêt manifesté par les fabricants de matières plastiques pour les octanols et les nonanols a contribué au développement de variantes destinées à produire des oléfines pour la synthèse oxo. Il convient, en particulier pour les heptènes, de fournir des coupes C_7 ne contenant pas de constituants tels que le diméthyl-2, 3 pentène-2, dont la vitesse d'oxonation est faible en raison de l'encombrement de la double liaison. La réaction de polymérisation, qui est exothermique ($\Delta H^o_{298} = -94{,}2$ kJ/mol d'octènes), a lieu en phase liquide. On peut la catalyser soit en phase hétérogène (acide phosphorique déposé sur un support de kieselguhr ou de silice), soit en phase homogène, à l'aide d'un système formé par l'action d'un alkylaluminique sur le dérivé d'un métal de transition.

Divers détenteurs de licence, dont **U.O.P.**, ont proposé d'utiliser industriellement l'**acide phosphorique** déposé sur un support. On opère dans ce cas vers **250° C,** sous une pression de **8.10^6 Pa.** La teneur en eau de la phase réactionnelle doit être maintenue à une valeur optimale, un excès conduisant à un entraînement de l'acide et un défaut à la désactivation du catalyseur par formation d'acide pyrophosphorique.

Une augmentation de la teneur en isobutène de la coupe C_4 de charge accroît le rendement en heptènes. Dans les conditions optimales, 75 % poids des produits sont en C_6, C_7 et C_8, les heptènes représentant 40 à 45 % du total des oligomères ; mais 80 % poids seulement des heptènes sont oxonables.

Le réacteur est constitué d'une tour verticale comprenant des lits catalytiques superposés. La charge est mélangée avec le recyclage des C_3–C_4 non transformés et avec les produits lourds. Les composés saturés légers font office de diluants et évitent des conversions excessives qui entraîneraient une baisse de sélectivité ; par contre, le recyclage des constituants lourds exerce un effet inverse.

La forte exothermicité de la réaction impose une trempe liquide par les produits lourds et la coupe C_3–C_4 au niveau des lits catalytiques. A la sortie du réacteur, un train de fractionnement permet les recyclages et les séparations nécessaires.

Les éléments économiques relatifs à la production d'heptènes selon cette voie sont rassemblés dans le tableau II.30.

Tableau II.30

Production d'heptènes par catalyse hétérogène et d'octènes par catalyse homogène (Dimersol X – I.F.P.). Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature des produits oxonables	Heptènes	Octènes
Capacité de production (t/a)	50 000	25 000
Investissements aux limites de l'unité (10^6 FF)	28	16
Charge initiale de catalyseur (10^6 FF)	1	–
Consommations par tonne de produit formé :		
Matières premières :		
Coupe C_3 (93 % pds de propylène) (t)	0,97	–
Coupe C_4 (47 % pds de n-butènes, 43,5 % d'isobutène) (t)	2,04	–
Coupe C_4 (75 % pds de n-butènes) (t)	–	1,97
Catalyseur et produits chimiques (FF)	60	190
Utilités :		
Vapeur MP (t)	4,6	0,78
Electricité (kWh)	95	35
Eau de refroidissement (m^3)	10	53
Sous-produits :		
GPL (t)	0,35	0,75
Essence légère (t)	0,26	–
Essence lourde (t)	1,29	–
Fuel (t)	0,11	0,33
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	2	2

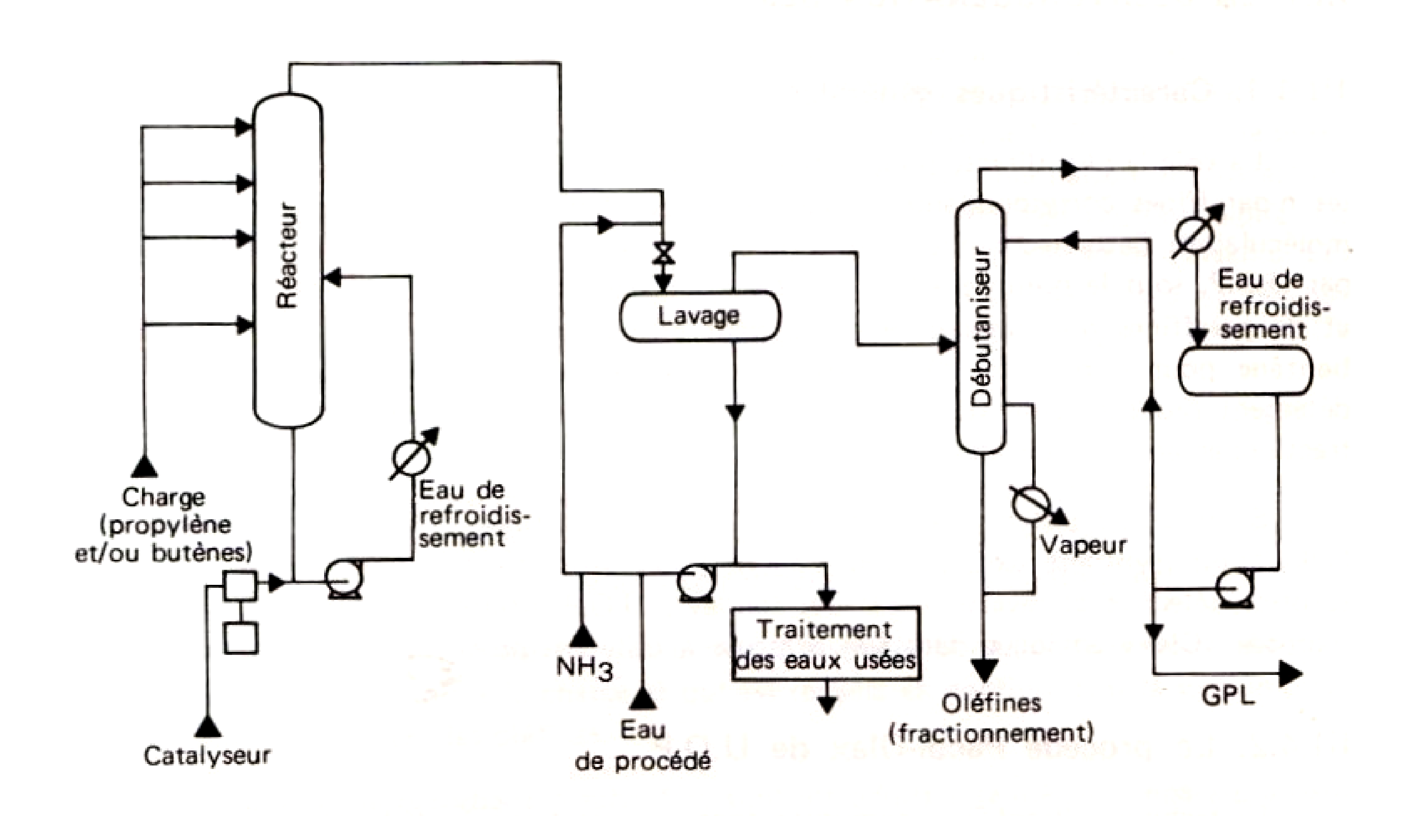


Fig. II.23. Schéma de principe du procédé Dimersol (I.F.P.).

Le procédé **I.F.P. (Dimersol)** (Fig. II.23) utilise pour sa part un catalyseur organo-métallique formé par l'action d'un **alkylaluminium sur un sel de nickel.** Il est adapté soit à la production d'essences par dimérisation du propylène en isohexènes (Dimersol G), ou par oligomérisation de l'éthylène et du propylène des gaz de craquage catalytique (Dimersol E), soit à la production d'heptènes et d'octènes à partir de propylène et de butènes (Dimersol X) pour la synthèse de plastifiants. La charge et une quantité très faible de catalyseur liquide sont introduits dans le réacteur ou en un point convenable d'une boucle de circulation assurant l'évacuation externe des calories dégagées par la réaction. La conversion en dimères (ou oligomères) dépend du temps de rétention et de la concentration en catalyseur. L'effluent à la sortie du réacteur passe dans une section de neutralisation et d'élimination du catalyseur ; il est ensuite lavé à l'eau et fractionné.

On peut augmenter la conversion en utilisant plusieurs réacteurs en série. Les heptènes et octènes obtenus par ce procédé se caractérisent par une vitesse d'oxonation supérieure à celle des «heptènes phosphoriques» du procédé précédent.

Le tableau II.30 donne quelques éléments économiques concernant la production d'octènes par le procédé Dimersol I.F.P.

III.4. LA DESHYDROGENATION DES PARAFFINES

III.4.1. Caractéristiques générales

La voie la plus directe pour obtenir des oléfines $C_{10}-C_{13}$ consiste à déshydrogéner les n-paraffines correspondantes, lesquelles peuvent provenir d'une extraction sur tamis moléculaires. Cette technique a été étudiée par de nombreuses sociétés et industrialisée par **U.O.P.** sous le nom de **«Pacol»**. La déshydrogénation fournit un mélange d'oléfines et de paraffines non transformées qui peut être soumis directement à l'alkylation du benzène pour donner un alkylbenzène linéaire, lequel, par sulfonation, conduit à un détergent biodégradable (LABS). Les paraffines sont aisément séparées de l'alkylat par fractionnement et recyclées.

Si on désire obtenir des oléfines à l'état pur, destinées à d'autres utilisations que l'alkylation (synthèse oxo, sulfates d'alkyles), on peut effectuer leur séparation par adsorption sélective et réversible sur des solides ; U.O.P. utilise à cette fin une technique baptisée **«Olex»** analogue dans son principe à celle des procédés Molex et Parex.

III.4.2. Le procédé Pacol-Olex de U.O.P.

La technique Pacol-Olex comporte donc deux sections, la déshydrogénation et l'extraction (Fig. II.24).

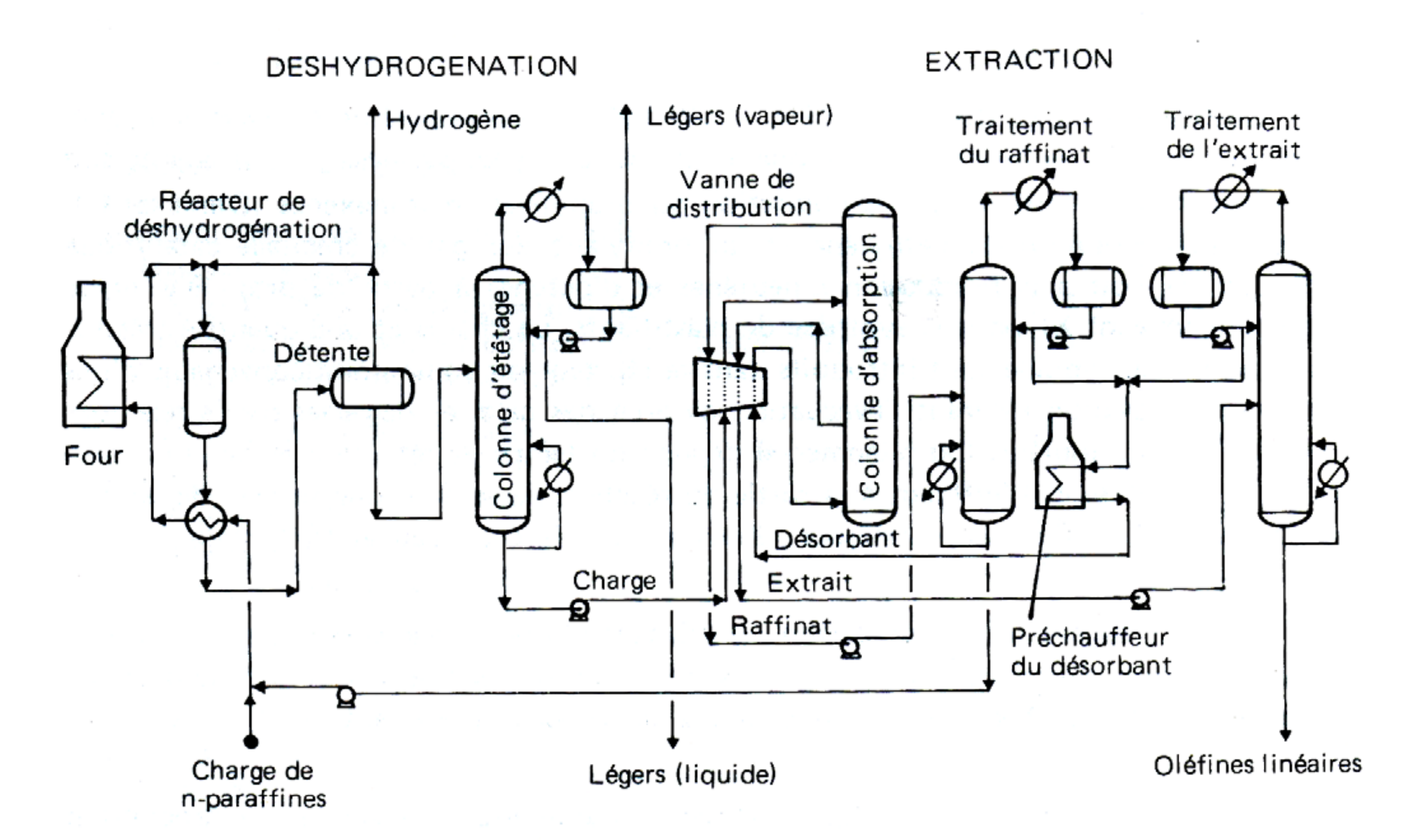


Fig. II.24. Procédé Pacol-Olex de U.O.P.

1. La déshydrogénation

Elle a lieu dans un réacteur à lit fixe en phase gazeuse, à une température de l'ordre de **400 à 500° C**, sous faible pression **(0,2 à 0,3.10⁶ Pa)** et en présence d'hydrogène (rapport molaire H_2/charge = 5 à 10). La conversion est limitée à 10 % environ ; la sélectivité dépasse 90 % mole en monooléfines linéaires, dont la double liaison interne est répartie statistiquement le long de la chaîne, moins de 10 % étant en position alpha. Le catalyseur est du **platine** déposé sur **alumine** et promu par du lithium et de l'arsenic. Les principaux coproduits sont des dioléfines (2 à 3 %), des aromatiques (3 à 4 %), des hydrocarbures légers et de l'hydrogène dont la pureté dépasse 96 % volume.

2. L'extraction

Elle se fait par **adsorption sélective** des oléfines en phase liquide sur un solide. La distribution des circuits est telle qu'elle simule un échange à contre-courant entre les phases liquides et solides sans qu'il y ait déplacement effectif de l'adsorbant.

La désorption est réalisée par un composé hydrocarboné, dont le point d'ébullition est plus bas que celui de la charge et qui est recyclé en continu dans la section d'extraction après séparation des oléfines.

La charge et le désorbant préchauffés sont introduits à la même température dans la colonne d'adsorption divisée en plusieurs sections superposées, en même temps que l'on soutire l'extrait oléfinique et le raffinat paraffinique. Ces quatre circuits transitent par une vanne de distribution qui, à intervalles déterminés, permute les connexions de ces lignes et les met en contact successivement avec chacune des sections du lit d'adsorbant. La figure II.24 ne reproduit qu'une seule des diverses circulations de fluides possibles.

L'extrait et le raffinat contiennent tous les deux du désorbant que l'on sépare en tête dans deux colonnes distinctes et recycle au préchauffeur. Le soutirage paraffinique est renvoyé à la déshydrogénation.

III.4.3. Données économiques

Les investissements en limites d'unité du procédé Pacol-Olex, pour une capacité de production de 50 000 t/a, s'élèvent à environ 150.10^6 FF (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Les consommations par tonne de produit à 94 % mole d'oléfines linéaires (96 % de monooléfines) sont les suivantes :

n-paraffines $C_{12}-C_{15}$ (t)	1,07
Désorbant (kg)	1,02
Catalyseur et adsorbant (FF)	50
Utilités : Electricité (kWh)	435
Vapeur (crédit) (t)	(–) 1,15
Combustible (10^6 kJ)	210
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	4

III.5. PROCEDES DIVERS

Certaines oléfines peuvent être obtenues industriellement par des procédés chimiques divers mettant le plus souvent en œuvre des réactions d'élimination sur des composés saturés fonctionnels. Il s'agit plus particulièrement de la déshydratation des alcools et de la déchlorhydratation des dérivés chlorés.

III.5.1. La déshydratation des alcools

La synthèse de l'éthylène par déshydratation de l'éthanol de fermentation fut autrefois pratiquée dans les pays industrialisés avant le développement du vapocraquage. Ce procédé peut être économiquement viable dans certains pays en voie d'industrialisation à forte production de plantes saccharigènes (Brésil, Inde, Afrique, etc.) et pour des capacités unitaires de production peu importantes. Dans les pays ayant déjà une industrie pétrochimique, c'est la réaction inverse qui est pratiquée et produit la plus grande partie de l'éthanol consommé ; il s'agit de l'hydratation de l'éthylène.

De nouveaux procédés actuellement en cours de développement pourraient réhabiliter la déshydratation de l'éthanol en faisant éventuellement appel à des matières premières non pétrolières. Il s'agit de la production directe d'éthanol à partir de gaz de synthèse ou de sa fabrication indirecte à partir du même gaz en passant par le méthanol. Le premier procédé a été développé par **Union Carbide** sur un catalyseur au rhodium :

$$2\,CO + 4\,H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2OH + H_2O$$

Sa sélectivité en éthanol est faible (33,6 % mole du carbone mis en œuvre) car de nombreux coproduits se forment, dont le méthane (49,6 %), l'acétaldéhyde (2,6 %) et l'acide acétique (6,5 %).

Le **procédé Shell** utilise un catalyseur au cobalt-phosphines pour réaliser l'homologation du méthanol :

$$CH_3 - OH + CO + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$$

Mais on peut aussi envisager la production directe d'éthylène à partir de gaz de synthèse ou de méthanol. Deux voies sont proposées à cet effet :

— Le **procédé Ruhrchemie**, qui est une variante de la technique Fischer-Tropsch et qui utilise un catalyseur **complexe à base de fer**, produit un mélange d'oléfines et d'alcanes de faible masse moléculaire (C_1 à C_5).

– Le **procédé Mobil** part du méthanol et emploie une **zéolithe ZSM–5 promue** avec du triméthylphosphite :

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2 = CH_2 + CH_3 - CH = CH_2 + R - CH = CH_2 + H_2O$$

L'éthylène et le propylène constituent 50 % mole des hydrocarbures formés.

III.5.2. La déchlorhydratation des paraffines chlorées

Il s'agit d'un moyen indirect de déshydrogéner les paraffines. Dans une première étape on chlore la paraffine et on déchlorhydrate dans un second temps le dérivé monochloré formé. On obtient ainsi des oléfines linéaires à double liaison interne. Ce procédé a été développé par Chemische Werke Hüls.

La **chloration est effectuée en phase liquide à 120° C** avec un taux de conversion de 40 % pour limiter la formation de composés polychlorés. La chloration se produit surtout au milieu de la chaîne. Le mélange de dérivés mono, di et polychlorés et de paraffine non transformée est envoyé dans le réacteur de **déchlorhydratation**, qui opère entre **300 et 350° C** en présence de **silico-alumine.** Les dérivés monochlorés sont transformés avec une conversion supérieure à 99 % en monooléfines à double liaison interne. La déchlorhydratation des paraffines di et polychlorées conduit à des dioléfines et à des polyoléfines.

IV. LES AUTRES SOURCES D'HYDROCARBURES AROMATIQUES

Alors que les oléfines peuvent être obtenues industriellement par synthèse à partir de molécules plus courtes, ou à partir de molécules fonctionnelles, les hydrocarbures aromatiques ne sont pas produits individuellement par synthèse. Cependant, ils peuvent avoir une origine non pétrolière. En effet, 10 % environ des aromatiques consommés actuellement dans le monde proviennent du charbon.

Lors de la transformation de la houille en coke nécessaire à la production de fonte brute, il se forme des gaz bruts ou gaz de cokerie, des benzols et des goudrons (goudrons de houille). Le bilan de la carbonisation dépend de l'indice de matières volatiles de la houille traitée ; en moyenne, 1 t de charbon sec fournit :

300 à 350 m^3 de gaz à 20–23 000 kJ/m^3
10 kg de benzols
25 à 40 kg de goudron
750 à 800 kg de coke.

Les benzols proviennent essentiellement de la purification du gaz brut et pour une faible part de la distillation du goudron. Le gaz de cokerie a la composition moyenne suivante (% volume) :

Hydrogène : 55 à 65
Méthane : 25 à 30
Monoxyde de carbone : 5 à 10
N_2, CO_2 et hydrocarbures divers : < 1.

Il n'est pratiquement plus employé comme gaz domestique. On l'utilise comme combustible dans certains complexes sidérurgiques ou comme matière première de la synthèse de l'ammoniac.

Les benzols sont traités à l'acide sulfurique ou par hydroraffinage catalytique pour les débarrasser des composés sulfurés (thiophène, mercaptans), oxygénés (phénols) et azotés (pyridine, cyanures). Le produit raffiné est ensuite distillé pour donner le benzène brut renfermant les hydrocarbures suivants (% poids) :

Légers (cyclopentane)	2
Benzène	65
Toluène	18
Xylènes	6
Ethylbenzène	2
C_8+	7

dont on peut ensuite extraire les constituants par les procédés habituels.

En ce qui concerne le goudron, 90 % de sa production sont destinés aux revêtements routiers, huiles ou pâtes diverses, brai, etc. Le reste est traité en vue d'obtenir des composés chimiques purs. La distillation sous vide en présence de vapeur surchauffée fournit les coupes suivantes par ordre de volatilité décroissante :

Les **benzols** entre 80 et 160° C, qui constituent 0,5 à 2 % poids du goudron et donnent par distillation le cyclopentane, le benzène, le toluène et les xylènes.

Les **huiles phénoliques** de 160 à 195° C (3 à 6 % poids du goudron) conduisant d'une part aux phénols, d'autre part aux bases pyridiques.

Les **huiles moyennes** (ou huiles naphtaléniques) entre 195 et 235° C (8 à 16 % poids), dont on extrait par cristallisation le naphtalène qui en est le constituant majeur, l'huile dénaphtalénée résiduelle étant utilisée pour récupérer l'anthracène des huiles anthracéniques.

Les **huiles d'acénaphtène** ou de débenzolage, passant entre 235 et 290° C, représentent 5 à 8 % poids du goudron et sont employées, sans traitement secondaire, pour extraire

les benzols des gaz de cokerie, ainsi que comme huile de fluxage pour liants routiers. Il est en outre possible de récupérer sur cette coupe le monométhylnaphtalène.

Les **huiles anthracéniques,** distillant entre 290 et 360° C, constituent 10 à 15 % poids du goudron ; elles renferment essentiellement du phénanthrène, du carbazole et de l'anthracène ; seul ce dernier est extrait à l'huile dénaphtalénée.

Enfin, les **huiles de chrysène** distillent entre 360 et 400° C (6 à 12 % poids du goudron) et sont utilisées pour le fluxage des brais, pour la fabrication des liants routiers ou simplement comme combustible.

Au-dessus de 400° C, le **brai,** qui représente 50 à 55 % poids du goudron, trouve des applications dans l'agglomération des fines de charbon en boulets, dans la fabrication d'électrodes, dans les protections anticorrosion, etc.

Chapitre III

LE TRAITEMENT DES COUPES C_4 ET C_5 OLEFINIQUES

Le développement important des demandes en éthylène et propylène, satisfaites par la construction d'unités de vapocraquage, et celui non moins notable, et en pleine croissance, du craquage catalytique ont eu et auront pour conséquences immédiates une disponibilité accrue en sous-produits oléfiniques, tels que les coupes C_4 et éventuellement C_5. Les recherches entreprises au cours de ces dernières années en matière d'économie d'énergie ont contribué à l'apparition de nombreux procédés et schémas de mise en valeur ou de transformation de ces coupes, jusque-là peu ou mal utilisées en pétrochimie.

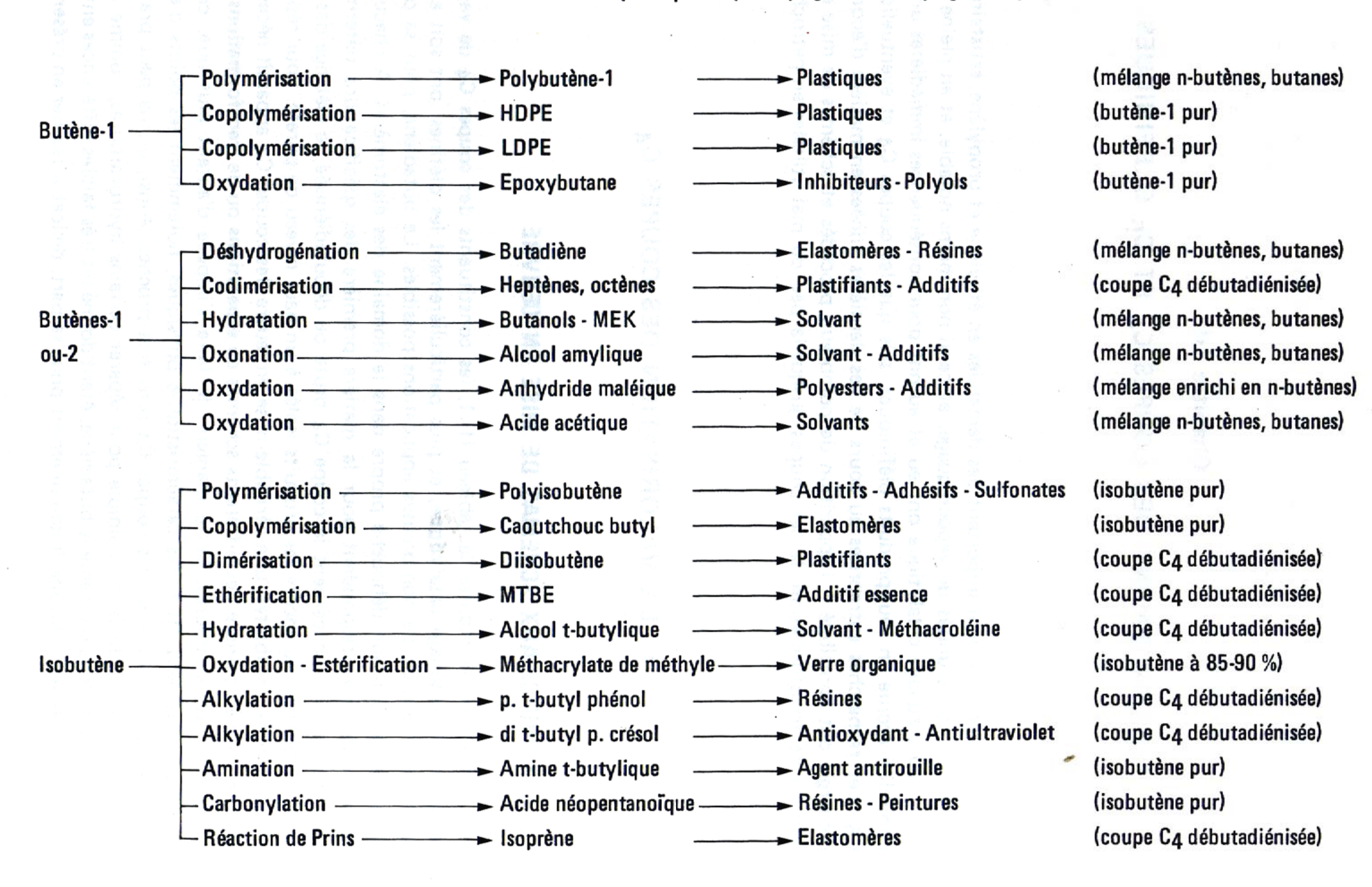
I. LA VALORISATION DES COUPES C_4

I.1. LES PRINCIPAUX SCHEMAS DE MISE EN ŒUVRE

Ainsi que le montre le tableau III.1, les constituants des **coupes C_4 de vapocraquage et de craquage catalytique**, et plus particulièrement les oléfines, ont soit en mélange, soit séparés, de nombreuses applications possibles. Le butadiène, pour sa part, a depuis longtemps son débouché propre dans le domaine des élastomères. A chacune de ces utilisations correspondent pour la matière première des spécifications déterminées qui, selon le cas, concernent la coupe C_4 brute ou débutadiénisée, le mélange des n-butènes et butanes ou encore les produits isolés à un haut niveau de pureté. Pour répondre à ces diverses possibilités, une véritable mise en œuvre des coupes C_4 apparaît nécessaire, avec la prise en compte des différents schémas de **séparations** ou de **transformations** éventuelles des hydrocarbures. Cette manière de faire s'impose d'autant plus que, comme l'indique le tableau III.2, les caractéristiques physiques, notamment les points d'ébullition, des constituants de ces coupes C_4 sont très proches. Ainsi, on ne peut pratiquer commodément la distillation simple pour séparer certains hydrocarbures, comme le butène-1 et l'isobutène ou même le butadiène, étant donné les très faibles différences entre les volatilités relatives ; le superfractionnement pour sa part, délicat à réaliser en présence de

Tableau III.1

Valorisation des butènes des coupes C_4 de vapocraquage et de craquage catalytique



Charge	Réaction	Produit	Utilisation	Matière première
Butène-1	Polymérisation	Polybutène-1	Plastiques	(mélange n-butènes, butanes)
	Copolymérisation	HDPE	Plastiques	(butène-1 pur)
	Copolymérisation	LDPE	Plastiques	(butène-1 pur)
	Oxydation	Epoxybutane	Inhibiteurs - Polyols	(butène-1 pur)
Butènes-1 ou-2	Déshydrogénation	Butadiène	Elastomères - Résines	(mélange n-butènes, butanes)
	Codimérisation	Heptènes, octènes	Plastifiants - Additifs	(coupe C_4 débutadiénisée)
	Hydratation	Butanols - MEK	Solvant	(mélange n-butènes, butanes)
	Oxonation	Alcool amylique	Solvant - Additifs	(mélange n-butènes, butanes)
	Oxydation	Anhydride maléique	Polyesters - Additifs	(mélange enrichi en n-butènes)
	Oxydation	Acide acétique	Solvants	(mélange n-butènes, butanes)
Isobutène	Polymérisation	Polyisobutène	Additifs - Adhésifs - Sulfonates	(isobutène pur)
	Copolymérisation	Caoutchouc butyl	Elastomères	(isobutène pur)
	Dimérisation	Diisobutène	Plastifiants	(coupe C_4 débutadiénisée)
	Ethérification	MTBE	Additif essence	(coupe C_4 débutadiénisée)
	Hydratation	Alcool t-butylique	Solvant - Méthacroléine	(coupe C_4 débutadiénisée)
	Oxydation - Estérification	Méthacrylate de méthyle	Verre organique	(isobutène à 85-90 %)
	Alkylation	p. t-butyl phénol	Résines	(coupe C_4 débutadiénisée)
	Alkylation	di t-butyl p. crésol	Antioxydant - Antiultraviolet	(coupe C_4 débutadiénisée)
	Amination	Amine t-butylique	Agent antirouille	(isobutène pur)
	Carbonylation	Acide néopentanoïque	Résines - Peintures	(isobutène pur)
	Réaction de Prins	Isoprène	Elastomères	(coupe C_4 débutadiénisée)

Tableau III.2

Caractéristiques physiques principales des constituants des coupes C_4 de vapocraquage et de craquage catalytique

Nature du constituant	Température d'ébullition (° C) sous 1,013.10⁶ Pa	Volatilité relative à 40° C	Température de cristallisation (° C)	Densité à 20° C
Propylène	− 47,7	3,15	− 185,3	0,514
Propane	− 42,1	2,65	− 187,7	0,501
Propadiène	− 34,5	2,95	− 136,0	−
Propyne	− 23,2	2,00	− 102,7	−
Isobutane	− 11,7	1,20	− 159,6	0,557
Isobutène	− 6,9	1,02	− 140,4	0,594
Butène-1	− 6,3	1,00	− 185,4	0,595
Butadiène-1,3	− 4,4	0,99	− 108,9	0,621
n-butane	− 0,5	0,87	− 138,4	0,579
Butène-2 trans	+ 0,9	0,85	− 105,6	0,604
Butène-2 cis	+ 3,7	0,79	− 138,9	0,621
Vinylacétylène	+ 5,6	0,82	−	−
Butyne-1	+ 8,1	0,70	− 125,7	0,650
Butadiène-1,2	+ 10,9	0,60	− 136,2	0,652
Butyne-2	+ 27,0	0,35	− 32,3	0,691

dioléfines, est une opération souvent coûteuse, de même que la cristallisation qui, dans le cas présent, doit s'effectuer à des niveaux thermiques très bas et n'apparaît pas pour autant plus efficace, compte tenu de la proximité des points de cristallisation de divers composés. Il faut donc recourir à des procédures plus complexes, telles que l'adsorption ou la distillation extractive, ou imaginer des voies détournées, tirant profit des différences de réactivités chimiques. Cette complexité est encore accrue par la présence de composés acétyléniques ou dioléfiniques résiduels qui initient des réactions de polymérisation, contribuent à la formation de gommes, inhibent les sites actifs des catalyseurs éventuels ou, du fait de leur polarité, influent sur les performances des solvants employés et doivent en conséquence être préalablement éliminés.

La figure III.1 donne un aperçu des principaux schémas qu'une telle mise en œuvre peut entraîner suivant les produits recherchés et les modes de séparation retenus. D'une manière générale en effet, ce sont les débouchés qui en premier lieu orientent les choix technologiques.

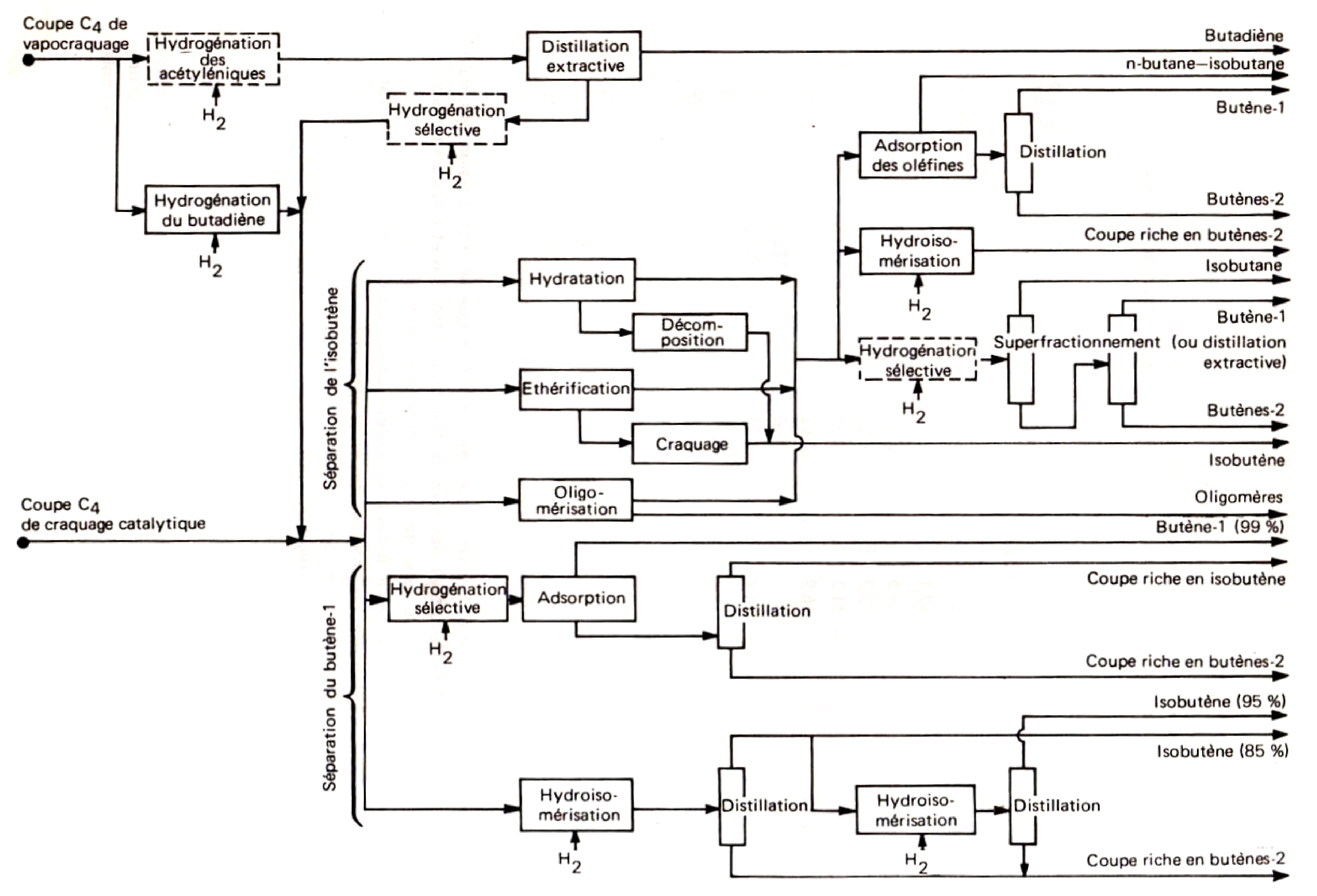


Fig. III.1. La mise en œuvre pétrochimique des coupes C_4 de vapocraquage et de craquage catalytique.

Ainsi, le **butadiène** est tout d'abord récupéré sur les coupes C_4 de vapocraquage par **extraction au solvant,** opération parfois facilitée par une hydrogénation sélective préliminaire des acétyléniques. Dans un certain nombre d'applications, le raffinat lui-même doit subir un traitement analogue qui le débarrasse des dioléfines résiduelles. La coupe initiale, débutadiénisée par hydrogénation, peut également servir aux mêmes usages. C'est aussi le cas des effluents de craquage catalytique susceptibles le plus souvent d'être directement valorisés, mais dont la teneur, bien que faible en butadiène, peut pour certains débouchés justifier un prétraitement hydrogénant.

Une fois les dioléfines retirées, le problème de la mise en œuvre ultérieure des coupes C_4 réside essentiellement dans la séparation butène-1, isobutène. Deux grandes voies sont donc envisageables selon que le but recherché est d'obtenir directement aux spécifications requises l'un ou l'autre de ces deux constituants ; le produit restant, obligatoirement impur, nécessite alors des traitements complémentaires pour être valorisable :

1. Séparation de l'isobutène. Compte tenu des débouchés offerts, on a tout d'abord cherché à récupérer l'isobutène pur. Pour ce faire, deux schémas concurrents sont actuellement proposés :

a. L'extraction en milieu acide. Cette voie, la plus ancienne, comporte diverses variantes ; elle réalise la séparation en deux étapes : la première consiste à **hydrater en t-butanol** l'isobutène de la coupe à traiter, en présence d'ions H^+, la seconde à **déshydrater l'alcool** ainsi formé.

b. L'éthérification. Cette technologie, plus récente, suit une procédure parallèle à la précédente. L'isobutène est tout d'abord retiré de la coupe initiale par **éthérification en éther méthyl-t-butylique** à l'aide de méthanol ; il est ensuite régénéré par craquage du composé obtenu, préalablement isolé.

Dans les deux cas, l'alcool ou l'éther peuvent par eux-mêmes constituer les intermédiaires recherchés. Mais dans ces conditions, le but poursuivi est plutôt l'élimination ou mieux la valorisation directe de l'isobutène que sa récupération. De ce point de vue, une troisième voie est à envisager : l'**oligomérisation sélective,** dont le produit de la réaction trouve un débouché intéressant dans les carburants, étant donné son indice d'octane élevé.

Dans la mesure où la quasi-totalité de l'isobutène initial est transformé, la suite des opérations peut comprendre soit un fractionnement poussé en deux colonnes permettant de séparer en tête de la première l'isobutane, et dans la seconde en tête le butène-1 et en fond les butènes-2, et le n-butane résiduaire, soit un simple fractionnement suivi d'une distillation extractive sur chacune des coupes obtenues.

2. Séparation du butène-1. Par la suite, les efforts se sont portés sur l'extraction ou l'élimination du butène-1.

a. La récupération. On opère dans ce cas par **adsorption** sur tamis moléculaires, selon diverses variantes technologiques.

b. La transformation. Selon ce schéma, on réalise l'isomérisation ou mieux l'**hydroisomérisation** du butène-1 en butènes-2.

La suite des opérations dans les deux cas comprend une distillation simple qui permet de séparer respectivement en tête et en fond des coupes riches en isobutène et en butènes-2. Une seconde hydroisomérisation sur la fraction contenant l'isobutène assure un niveau de pureté supérieur. Cette technique peut également s'appliquer aux coupes C_4 résiduelles de l'extraction acide ou de l'éthérification afin d'obtenir un effluent riche en butènes-2.

I.2. L'EXTRACTION DU BUTADIENE DES COUPES C_4 DE VAPOCRAQUAGE

Les différences existant encore dans les sources d'approvisionnement en butadiène, selon les zones géographiques, tendent pour des raisons économiques à s'estomper progressivement.

En effet, les disponibilités mondiales actuelles de butadiène reposent pour l'essentiel sur le traitement des coupes C_4 de vapocraquage opérant sur naphta ou gazole. Seuls font exception les Etats-Unis, où la déshydrogénation du n-butane et des n-butènes est toujours pratiquée, bien qu'en voie de disparition ; elle représentait en 1980 près de 50 % de la production nationale, contre 80 % en 1970, et il est prévu qu'elle intervienne pour moins de 5 % en 1990.

Cette situation particulière au continent nord-américain s'explique par l'utilisation à l'origine pour la production d'éthylène des précurseurs privilégiés que constituent l'éthane, le propane et dans une moindre mesure et plus récemment le n-butane. Une telle option technologique a pour conséquences une coproduction de butadiène insuffisante en regard des besoins et la nécessité de recourir à d'autres procédés de fabrication. Par la suite, les disponibilités nationales en gaz liquéfiés tendant à diminuer, il n'a pas été possible, malgré des importations accrues, de répondre à l'augmentation de la demande en éthylène à l'aide de ces seules matières premières ; il a donc fallu faire appel au naphta et au gazole qui, par vapocraquage, fournissent 4 % poids environ du butadiène par rapport à la charge. Or, la récupération en tant que coproduit à partir des coupes C_4 ainsi obtenues est de loin moins onéreuse que la production spécifique par déshydrogénation du n-butane ou des n-butènes.

I.2.1. Les caractéristiques physico-chimiques de la séparation du butadiène des coupes C_4 de vapocraquage

Comme l'indique le tableau III.3, les spécifications commerciales pour le butadiène qualité polymérisation sont très sévères, notamment en ce qui concerne les dérivés acétyléniques qui, dans la coupe initiale, interviennent à raison de 0,5 à 0,7 % poids :

Tableau III.3

Spécifications commerciales types du butadiène qualité polymérisation

Nature des produits		Teneur
Butadiène-1,3 (% pds) mini.		99,6
Butènes	(ppm) maxi.	4 000
Méthylacétylène	(ppm) maxi.	25
Vinylacétylène	(ppm) maxi.	200
C_5 et dimères	(ppm) maxi.	2 000
Composés carbonylés (aldéhydes)	(ppm) maxi.	50
Inhibiteur (p. tertiobutylcatéchol)	(ppm) maxi.	100 à 200
Résidu non volatil	(ppm) maxi.	2 000

Pour atteindre une telle pureté, il faut faire appel à des modes de séparation très élaborés. Parmi les solutions retenues au stade industriel, on trouve :

– L'**extraction par les sels cuivreux ammoniacaux.**
– La **distillation extractive.**

Dans le premier cas, il s'agit de tirer profit de l'aptitude de l'acétate de cuivre ammoniacal à former sélectivement un complexe avec le butadiène, qui est alors retenu préférentiellement dans la solution de sel cuivreux. Les butènes sont en effet de 10 à 50 fois moins absorbés. Par contre, les composés acétyléniques sont complexés en premier et d'une manière difficilement réversible. L'efficacité de la méthode est par suite fortement tributaire de leur concentration dans la charge à traiter ; en pratique, cette teneur ne doit pas excéder 500 ppm. Or, les coupes C_4 de vapocraquage ne répondent pas directement à une telle spécification ; une hydrogénation sélective préalable est donc indispensable. Une telle contrainte explique pourquoi à l'origine, lorsque les techniques d'hydrogénation n'étaient pas suffisamment performantes, cette procédure de récupération du butadiène n'a été développée qu'en liaison avec les installations de déshydrogénation du n-butane et des n-butènes (voir chapitre VI, paragraphe I.1).

Les solvants employés en distillation extractive doivent réunir un certain nombre de propriétés assez analogues à celles requises pour la séparation des hydrocarbures aromatiques (voir chapitre III, paragraphe II). Il s'agit notamment de présenter tout ou partie des caractéristiques suivantes :

– Une sélectivité particulière vis-à-vis des dioléfines par opposition à celle existant envers les composés acétyléniques et les oléfines, c'est-à-dire une bonne aptitude à accroître les différences de volatilité relative entre les divers constituants de la coupe à traiter.

Tableau III.4

Caractéristiques physiques des principaux solvants industriels employés pour séparer le butadiène des coupes C_4 de vapocraquage

Sociétés	Solvants		Propriétés physiques				Volatilité relative butène-1/butadiène	Taux de solvant (pds par rapport à la charge)
	Nom	Formule	F (° C)	$E_{1,013}$ (° C)	d à 25° C	Viscosité (mPa.s)		
Shell	Acétonitrile	$CH_3 - C \equiv N$	– 45,7	81,8	0,776	0,38 (20° C)	1,78	–
Phillips	Furfural	CH = C(–CHO)–O–C(–H) = CH (cycle : CH = C, O, CH = C, H)	– 36,5	161,8	1,155	1,71 (20° C)	1,67	–
Nippon Zeon	Diméthylformamide	$(CH_3)_2N{-}C({=}O){-}H$	– 61,0	153,0	0,944	0,80 (25° C)	1,78	6
B.A.S.F.	N-méthylpyrrolidone	$H_2C{-}C({=}O)$, $N{-}CH_3$, $H_2C{-}C(H_2)$ (cycle)	– 24,4	204,0	1,027	1,65 (25° C)	2,04	10
Union Carbide	Diméthylacétamide	$(CH_3)_2N{-}C({=}O){-}CH_3$	– 20,0	166,1	0,937	0,92 (25° C)	1,46	8,5

— Un pouvoir solvant élevé : il décroît pour la plupart des agents d'extraction lorsque, pour des hydrocarbures comportant le même nombre d'atomes de carbone, on passe des dérivés acétyléniques aux diènes, puis aux oléfines.

— Une certaine facilité de mise en œuvre : faible viscosité, écart de point d'ébullition suffisant avec celui du butadiène, absence de formation d'azéotropes ou de réaction chimique avec les constituants du mélange.

— Une bonne stabilité dans les conditions d'utilisation : les solvants doivent être thermiquement résistants, faiblement corrosifs, peu inflammables et assurer une miscibilité complète de l'eau, etc.

— Une disponibilité suffisante et un prix accessible.

Le choix d'un solvant industriel résulte d'un compromis entre ces diverses propriétés et d'une optimisation économique de la technologie employée pour le mettre en œuvre.

Le tableau III.4 rassemble un certain nombre de caractéristiques physiques des principaux agents d'extraction du butadiène utilisés industriellement.

Lorsqu'un tel prétraitement porte à la fois sur la coupe C_4 fraîche et sur le recyclage de l'effluent riche en hydrocarbures acétyléniques issu de l'étape de séparation ultérieure, le taux de récupération du butadiène par rapport à la charge initiale dépasse 99 %. Les principaux détenteurs de licences sont **B.A.S.F., Bayer, Dow, Engelhard, I.F.P.**, etc.

Le procédé Dow se singularise par ses conditions opératoires (phase vapeur, 200° C, catalyseur à base de palladium et de cuivre), des cycles très courts de 24 h et un haut rendement en butadiène.

I.2.2.2. L'extraction par les sels cuivreux ammoniacaux

Cette technique, développée aux Etats-Unis durant la dernière guerre mondiale, a été pratiquée surtout par **Esso Research and Engineering,** dans le cas principalement de la production de butadiène par déshydrogénation des n-butènes et/ou du n-butane ; elle comporte dans sa mise en œuvre industrielle les étapes suivantes :

– L'absorption préliminaire des acétyléniques à l'aide d'une solution à 20 % poids d'acétate de cuivre ammoniacal et la désorption tout d'abord du butadiène entraîné, qui est alors recyclé, par chauffage à 65° C, puis celle des composés acétyléniques par élévation de la température à 90° C.

– L'utilisation d'une série de mélangeurs-décanteurs, opérant à contre-courant, entre -20 et $+5$° C, sous 0,3 à $0{,}4.10^6$ Pa, pour absorber le butadiène et permettre un enrichissement progressif de la solution ammoniacale par contact liquide-liquide.

– La désorption du butadiène par chauffage vers 80° C sous $0{,}12.10^6$ Pa.

– La récupération de l'ammoniac entraîné par lavage à l'eau du butadiène et sa purification avant recyclage par distillation de la solution obtenue.

– La purification par distillation en présence d'inhibiteur (t-butylpyrocatéchol) du butadiène.

I.2.2.3. La distillation extractive

D'une manière générale, les procédés industrialisés faisant appel à ce mode de séparation du butadiène reposent tous sur le même schéma de principe qui comprend les principaux éléments suivants :

– Une distillation extractive en une ou deux étapes, où sont extraits la totalité des acétyléniques et le butadiène ; lorsqu'on opère en deux étapes, la séparation des butènes se fait dans la première, alors que les acétyléniques sont éliminés dans la seconde.

– La récupération du solvant engagé dans chacune de ces opérations par vaporisation.

— Le superfractionnement de l'extrait qui élimine les impuretés acétyléniques et les butènes afin d'obtenir les spécifications demandées.

— Le lavage à l'eau de la coupe épuisée en butadiène afin de récupérer le solvant entraîné.

Les détenteurs de procédés les plus importants sont pour leur part les suivants :

1. **Shell**, qui a tout d'abord utilisé l'**acétone** comme solvant, puis lui a par la suite substitué l'**acétonitrile** (1956). Le procédé dans ce cas ne comprend qu'une seule distillation extractive, mais réalise un fractionnement poussé de l'extrait.

2. **Phillips,** qui a le premier mis en œuvre industriellement la distillation extractive, vers 1940, en faisant appel au **furfural** comme solvant. Dans les années 60, certaines améliorations ont été apportées ; le procédé comporte une seule étape d'extraction-régénération et une autre de purification.

3. **Nippon Zeon.** Sa technique de séparation du butadiène, utilisant le **diméthylformamide** comme solvant, a donné lieu à la première réalisation industrielle en 1965 et a connu depuis un brillant développement commercial.

Dans son principe, le schéma de procédé (Fig. III.2) met en œuvre deux étapes d'extraction-régénération en série avec recompression intermédiaire des effluents gazeux.

D'une manière plus détaillée, la coupe C_4 est tout d'abord préchauffée et vaporisée vers 50° C par échange thermique avec le recyclage chaud de solvant ; elle pénètre ensuite dans la première colonne de distillation extractive, opérant avec environ 200 plateaux, entre **45 et 115° C** sous **0,5 à 0,7.10^6 Pa** et dans laquelle circule un contre-courant de solvant injecté en tête. Le distillat, constitué principalement des C_3^-, butanes et butènes, est envoyé en limite d'unité. L'extrait, riche en butadiène, est pour sa part dirigé sur la première colonne de régénération, fonctionnant avec 15 plateaux environ, entre 45 et 160° C, sous 0,11 à 0,14.10^6 Pa. Le distillat est partiellement condensé ; la phase vapeur, constituée surtout de butadiène, est recomprimée sous 0,5.10^6 Pa et introduite dans la seconde colonne de distillation extractive ; celle-ci comporte de l'ordre de 60 plateaux et opère entre 45 et 180° C. Les acétyléniques y sont extraits préférentiellement par le solvant, qui est régénéré ensuite dans des conditions analogues à celles pratiquées lors du traitement précédent. Le butadiène récupéré en tête contient encore du méthylacétylène et des impuretés plus lourdes ; il est purifié par simple distillation dans deux colonnes, une d'étêtage (30 plateaux) et une autre d'équeutage (90 plateaux), en présence de t-butylpyrocatéchol (100 ppm) comme inhibiteur d'oxydation. Le diméthylformamide retiré en fond des deux régénérateurs est refroidi avant recyclage. Il est en partie purifié, afin de le débarrasser par distillation de l'eau et des polymères du butadiène qu'il finit par accumuler au cours du temps.

Raffinat C_4
Composés acétyléniques
Butadiène
Coupe C_4
de charge
Distillation extractive primaire
(deux colonnes en série)
Régénération primaire
Distillation extractive second.
Régénération secondaire
Distillation étêtage
Distillation équeutage
Solvant
Purification
du solvant
par distillation
C_4 et C_5
résiduaires

Fig. III.2. Séparation du butadiène des coupes C_4 de vapocraquage.
Procédé Nippon Zeon au diméthylformamide.

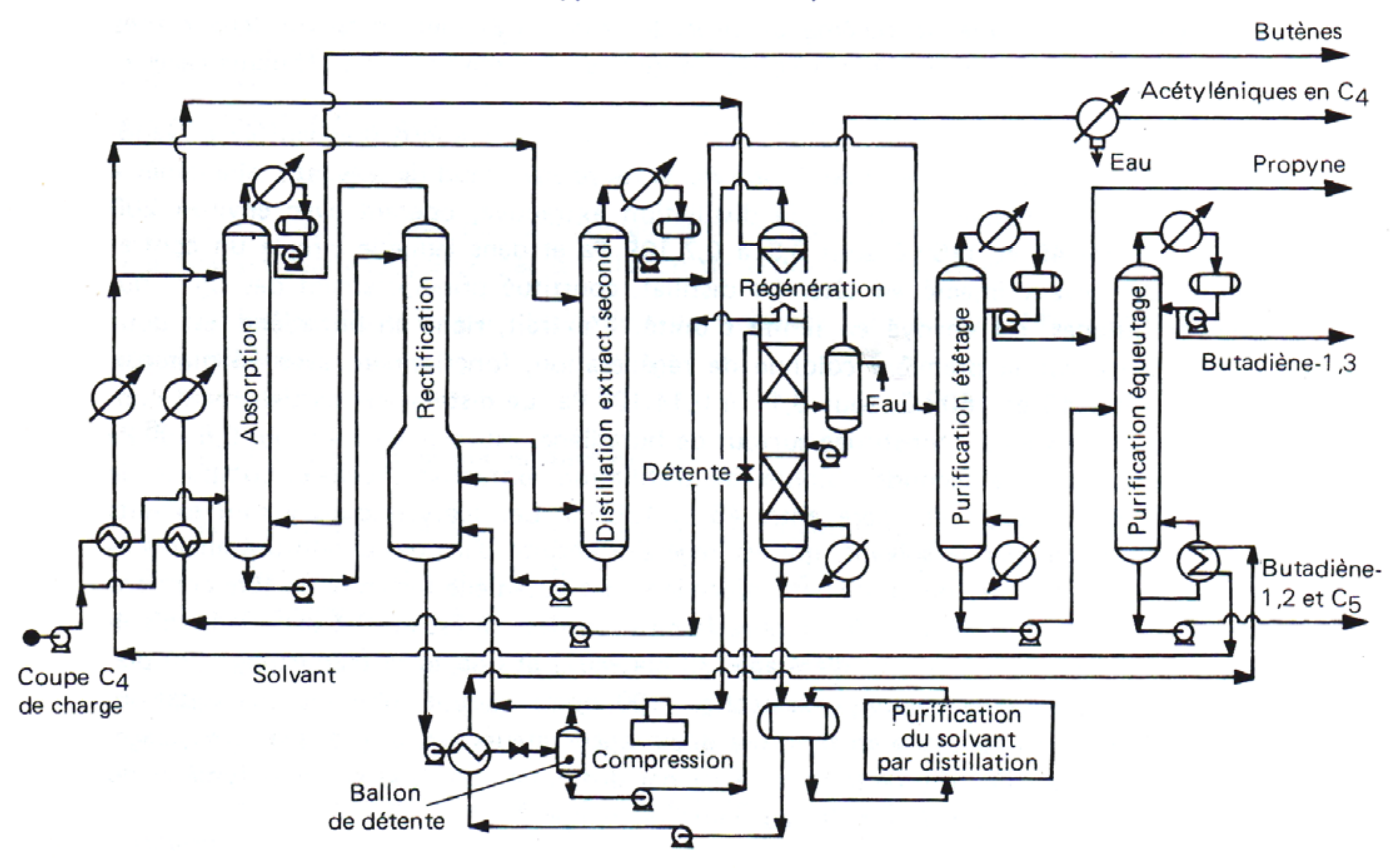


Fig. III.3. Séparation du butadiène des coupes C_4 de vapocraquage.
Procédé B.A.S.F. à la N-méthylpyrrolidone.

4. B.A.S.F.-Lurgi. Son procédé, industrialisé depuis 1968 et employant comme solvant la **N-méthylpyrrolidone,** constitue également une des technologies actuelles les plus répandues. Dans son principe, elle s'apparente aux autres techniques, mais elle s'en distingue dans sa réalisation pratique, ainsi que le montre la figure III.3.

Tout se passe comme si la première étape d'extraction-régénération était en fait divisée en trois parties :

— Une zone d'**absorption** dans laquelle les acétyléniques, le butadiène et une certaine quantité de butènes sont extraits de la charge dans un traitement gaz-liquide à contre-courant avec la N-méthylpyrrolidone, contenant de l'ordre de 8 % poids d'eau. Cette opération s'effectue dans une colonne comportant environ 80 plateaux et fonctionnant entre **45 et 55° C,** sous **0,4 à 0,6.10^6 Pa,** sur une charge préalablement vaporisée par échange thermique avec le recyclage de solvant chaud et injectée en fond. La N-méthylpyrrolidone est introduite en tête, d'où sortent les gaz non absorbés : butanes et butènes principalement.

— Une zone de **rectification** dans laquelle la fraction de butènes dissous est déplacée du solvant dans un contre-courant avec du butadiène vapeur que l'on obtient par un rebouillage contrôlé de l'extrait. Ces butènes, chargés en butadiène, sont renvoyés à la zone d'absorption. Un soutirage latéral est par ailleurs effectué à un niveau où la teneur en oléfines est pratiquement nulle, celle en acétyléniques faible et celle en butadiène-1,3 maximale. La séparation se déroule dans une colonne ayant de l'ordre de 45 plateaux opérant en fond vers 75° C sous 0,7.10^6 Pa.

— Une zone de **régénération** dans laquelle arrive de la rectification un extrait liquide préalablement débarrassé des butènes résiduels par chauffage, mise en pression et détente. Au cours de cette opération, on sépare successivement :

. En fond, le solvant qui est recyclé à l'absorption après une purification partielle éventuelle.

. Latéralement, un effluent riche en acétyléniques, butadiène-1,2 et hydrocarbures en C_5.

. En tête, du butadiène sous forme gazeuse qui, après recompression, est renvoyé à la rectification.

Le traitement est matérialisé par trois lits de garnissages dans une colonne qui opère vers 45° C en tête, 150° C en fond et sous faible pression (~ 0,2.10^6 Pa). Cette manière de faire permet d'éviter la formation de polymères par une élévation trop importante de température, mais nécessite de recomprimer les effluents gazeux recyclés.

Le procédé comprend en outre, sur les soutirages latéraux, les opérations complémentaires suivantes :

— Une seconde absorption-purification pour l'effluent issu de la zone de rectification. Il s'agit tout d'abord de dissoudre préférentiellement les acétyléniques contenus.

Tableau III.5

Hydrogénation sélective des coupes C_4 et extraction du butadiène.
• Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Procédés	Hydrogénation sélective des acétyléniques	Extraction du butadiène				
		Shell	Phillips (amélioré)	Nippon Zeon	B.A.S.F.-Lurgi	Union Carbide
Solvants	–	Acétonitrile	Furfural	Diméthylformamide	N-méthylpyrrolidone	Diméthylacétamide
Capacité de production (t/a)	100 000	50 000	50 000	50 000	50 000	50 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	3	85	80	75	70	98
Charges initiales (10^6 FF)	0,3	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Consommations par tonne de charge ou de butadiène :						
Vapeur (t)	0,1	2,5	5,4	2,5	1,7	2,2
Electricité (kWh)	–	250	35	120	280	260
Eau de refroidissement (m^3)	1	235	240	255	220	150
Solvant (kg)	–	0,2	0,25	0,25	0,20	0,20
Prix unitaire (FF/t)	–	7 500	9 000	8 000	15 000	9 000
Produits chimiques (FF)	3	5	5	5	5	5
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	–	2	2	2	2	2
Récupération du butadiène (%)	–	97,5	97	98	98	97

(1) Charge initiale de solvant comprise dans les investissements en limites des unités.

Une nouvelle distillation extractive, en présence de N-méthylpyrrolidone, est pour ce faire mise en œuvre dans une colonne comportant environ 70 plateaux et opérant vers 45° C sous $0{,}5.10^6$ Pa. L'extrait liquide récupéré en fond est retourné à la rectification, alors que le butadiène non absorbé est obtenu en tête ; ce distillat est ensuite débarrassé des impuretés qu'il contient encore : méthylacétylène, butadiène-1,2 et hydrocarbures lourds, par simple distillation dans deux colonnes d'étêtage (~ 70 plateaux) et d'équeutage (~ 80 plateaux).

— La récupération du solvant sur l'effluent riche en acétyléniques issu de la zone de régénération ; le traitement consiste à effectuer dans une colonne à garnissage un lavage à l'eau des gaz et à recycler la solution de N-méthylpyrrolidone obtenue.

5. Union Carbide. La première réalisation industrielle date de 1965. D'autres ont suivi depuis, mais elles sont pour l'essentiel construites sur des sites appartenant à Union Carbide. Le procédé fait appel au **diméthylacétamide,** contenant 10 % poids d'eau, comme solvant. Il ne comporte dans sa version la plus récente qu'une seule étape d'absorption-régénération.

La coupe C_4 de charge est tout d'abord traitée à contre-courant par le solvant dans une colonne de distillation extractive comportant de l'ordre de 90 plateaux, opérant entre **45 et 70° C**, sous **0,5 à $0{,}6.10^6$ Pa.** Les butènes et butanes non absorbés sortent en tête.

L'extrait est alors détendu de façon à libérer les oléfines dissoutes, et après recompression à les retourner à la distillation extractive. La fraction liquide riche en butadiène et acétyléniques est préchauffée et envoyée à une colonne de régénération comportant une vingtaine de plateaux et fonctionnant sous $0{,}2.10^6$ Pa environ, à 90° C en tête et 150° C en fond. Le solvant soutiré est recyclé après avoir subi éventuellement une purification. Le distillat est en partie condensé ; la fraction liquide sert de reflux ; celle en phase gazeuse est recomprimée, partiellement retournée à l'absorption. Le butadiène brut restant est débarrassé du méthylacétylène et des constituants plus lourds qu'il contient dans deux colonnes à distiller simples, ayant respectivement de l'ordre de 40 et 110 plateaux, en présence de t-butylpyrocatéchol.

I.2.3. Données économiques

Le tableau III.5 donne un aperçu des performances économiques des principales techniques d'hydrogénation sélective des acétyléniques contenus dans la coupe C_4 de charge et de séparation du butadiène.

I.3. LA SEPARATION DES OLEFINES DES COUPES C_4 DE VAPOCRAQUAGE ET DE CRAQUAGE CATALYTIQUE

L'extraction ou la transformation de l'isobutène ou du butène-1 trouvent leur justification soit dans les débouchés offerts aux produits eux-mêmes, qui pour la plupart réclament des niveaux de pureté de plus en plus élevés, soit sur un plan purement technique dans le but de faciliter la séparation ultérieure des autres constituants.

I.3.1. La préparation des charges

Les coupes C_4 de craquage catalytique contiennent peu d'acétyléniques et de butadiène. Elles sont susceptibles de ce fait d'être utilisées directement dans les traitements de séparation de l'isobutène, mais nécessitent pour l'obtention du butène-1 pur une hydrogénation préalable. Les effluents de vapocraquage, par contre, doivent systématiquement subir un **prétraitement hydrogénant.** Il s'agit en effet d'éliminer les constituants capables d'engendrer des polymérisations parasites très exothermiques et de perturber par la formation de gommes le fonctionnement des systèmes catalytiques, des solvants ou des adsorbants, employés dans les étapes d'obtention des diverses oléfines en C_4.

On peut à ce niveau distinguer deux types d'hydrotraitements selon qu'ils portent sur les effluents de vapocraquage débutadiénisés ou non :

— Dans le premier cas, l'**hydrogénation sélective** est de préférence pratiquée sur une coupe également débarrassée de l'essentiel de l'isobutène, mais elle se justifie parfois avant une telle opération. Dans les conditions techniques de température et de pression dans lesquelles la transformation se déroule, l'isomérisation du butène-1 en butènes-2 est également favorisée. Or, lorsque l'oléfine α constitue l'un des produits recherchés, il est indispensable de limiter cette réaction secondaire. On y parvient en jouant à la fois sur les paramètres opératoires et sur la conception de l'unité. En pratique, le schéma de l'installation comprend tout d'abord l'élimination de l'eau libre de la charge par passage dans un coalesceur, dans le but d'éviter les phénomènes de démixtion lors de son mélange avec l'hydrogène. L'ensemble est ensuite préchauffé puis introduit en flux descendant (ou en flux ascendant pour les petites capacités) dans le réacteur qui opère en phase mixte, vers **40–60° C,** sous **0,5 à 1,0.10^6 Pa,** en présence d'un lit fixe de catalyseur à base de **palladium.** Après refroidissement, les gaz résiduaires sont séparés par détente. Les principaux fournisseurs de licence sont alors **Bayer, Engelhard et I.F.P.** Lorsque le principal produit recherché est le butène-1, pour limiter son isomérisation en butènes-2, on doit faire appel à des catalyseurs particuliers à base de palladium modifié, ou d'autres métaux ; cette transformation est en effet très rapide avec les systèmes conventionnels au palladium. Les détenteurs de procédé sont dans ce cas Hüls (dont la technique est licenciée par U.O.P.) et I.F.P.

– Dans le second cas, plus théorique, où le butadiène est présent en quantités importantes, on peut opérer en phase mixte et milieu dilué par un recyclage de produit, vers 60–80° C, sous 0,5 à $1{,}0.10^6$ Pa, en présence d'un lit fixe de catalyseur à base de métal noble (palladium). Un réacteur de finition permet éventuellement d'éliminer les derniers pourcents de butadiène et d'acétyléniques.

A titre d'illustration, le tableau III.6 fournit un aperçu des performances obtenues lors de ces prétraitements hydrogénants.

Tableau III.6
Hydrogénation sélective du butadiène des coupes C_4 de vapocraquage (% vol.)

Constituants	Charge	Produit	Charge	Produit (1)
Vinylacétylène	–	–	0,7	< 0,01
Ethylacétylène	–	–	0,2	< 0,01
Butadiène-1,2	–	–	0,3	< 0,01
Butadiène-1,3	0,8	10 ppm	49,1	1,0
Butène-1	41,0	40,6	14,0	41,8
Butènes-2 (cis et trans)	31,1	31,8	7,6	26,2
Isobutène	18,9	18,9	22,5	22,2
n-butane	5,8	6,3	3,0	5,9
Isobutane	2,4	2,4	2,6	2,9
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

(1) Sans réacteur de finition.

I.3.2. La séparation de l'isobutène

Lorsqu'il s'agit d'extraire ou de transformer en premier l'isobutène contenu dans la coupe C_4 de charge, deux voies industrielles peuvent être envisagées :
– l'**hydratation**
– l'**éthérification.**

Divers autres modes de séparation ont également donné lieu à des développements, sans nécessairement déboucher sur la construction d'unités. Ainsi, Hoechst a proposé l'estérification et plus précisément le passage par l'acétate de t-butyle et Union Carbide l'adsorption sur tamis moléculaire. L'isomérisation des butènes, la déshydrogénation de l'isobutane et la déshydratation de l'alcool t-butylique (Oxirane) constituent pour leur part des voies complémentaires de synthèse de l'isobutène.

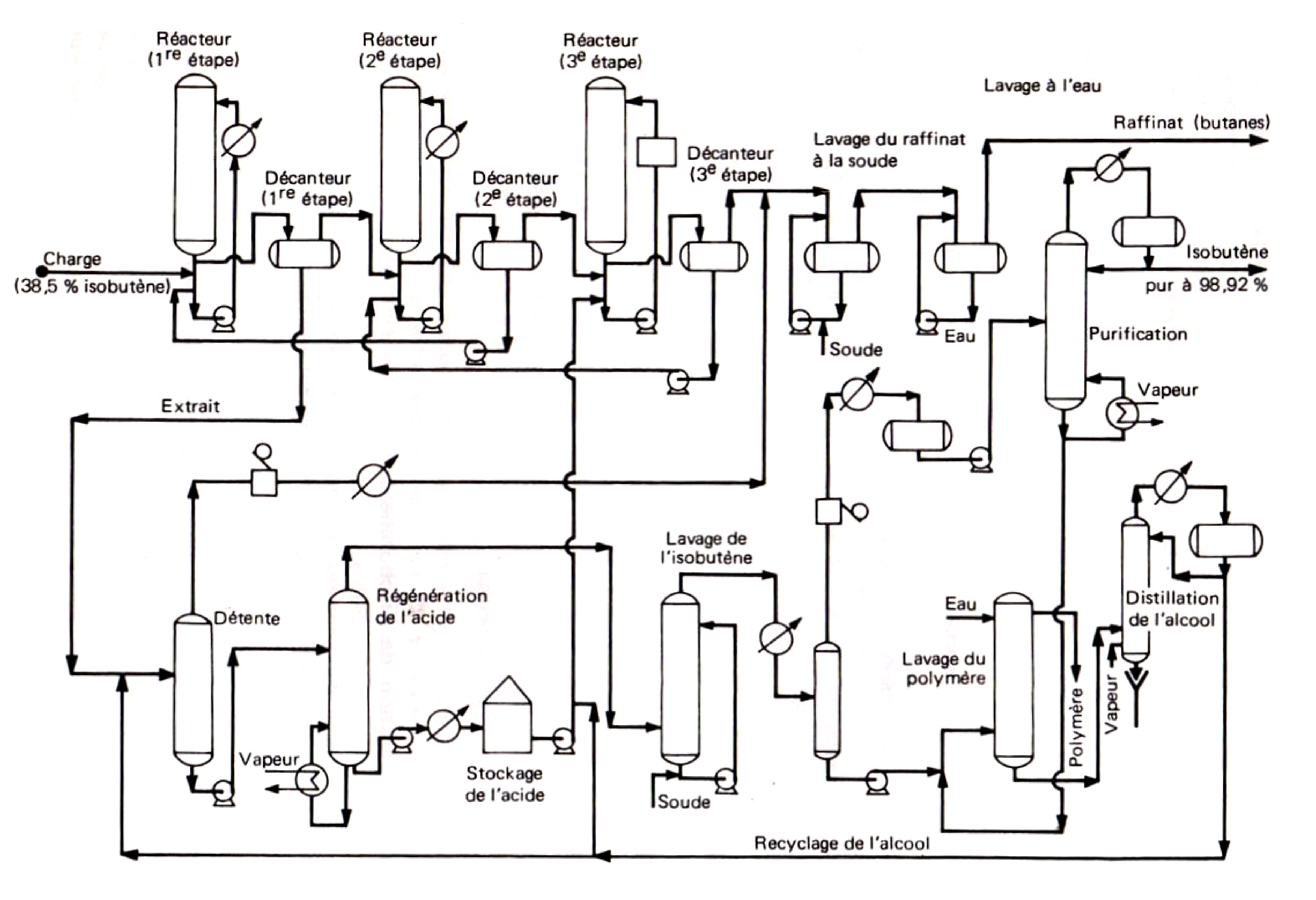


Fig. III.4. Séparation de l'isobutène par hydratation. Procédé C.F.R.

I.3.2.1. L'hydratation

Les procédés passant par l'intermédiaire du t-butanol réalisent l'hydratation de l'isobutène en **milieu acide,** selon la réaction **exothermique** suivante :

$$(CH_3)_2\,C = CH_2 + H_2O \overset{[H^+]}{\rightleftarrows} (CH_3)_3C - OH \qquad \Delta H^o_{298} = -\ 50\ kJ/mol$$

et ensuite la déshydratation catalytique de l'alcool formé, préalablement isolé et purifié.

Ils reposent sur la plus grande stabilité des ions carbonium tertiaires, par rapport aux ions secondaires ou primaires, qui permet la transformation sélective de l'isobutène en mélange dans une coupe C_4. Cette sélectivité est fortement tributaire de la concentration en acide et de la température : elle décroît lorsque les conditions opératoires deviennent plus sévères. En particulier, il se produit des réactions secondaires de polymérisation avec formation entre autres de dimère. Dans certains cas, une telle sous-production est mise à profit ou même favorisée pour des usages solvant et essence ; en règle générale cependant, on cherche à la maintenir à un niveau inférieur à 5 % poids. Par ailleurs, la cinétique de la transformation de l'isobutène dépend de sa solubilité dans la phase aqueuse ; l'oléfine est d'autant plus soluble que la teneur en t-butanol est élevée. Néanmoins, étant donné la réaction de décomposition inverse, un compromis doit être trouvé qui limite la concentration maximale en alcool. Enfin, pour éviter des réactions de polymérisation parasites, les acétyléniques et le butadiène présents dans la charge ne doivent pas excéder 1 % poids. Industriellement, on distingue deux voies principales selon la nature de l'acide employé, c'est-à-dire suivant que les procédés d'hydratation opèrent en milieu sulfurique ou chlorhydrique. Seuls les premiers ont donné lieu à des réalisations commerciales, notamment par **B.A.S.F., C.F.R., Esso, Petrotex,** etc. ; les seconds, développés en particulier en commun par **Nippon Oil et Nippon Petrochemicals,** ont été expérimentés en unités pilotes.

Dans les techniques les plus anciennes d'hydratation en **milieu sulfurique,** on réalisait l'opération en présence d'acide sulfurique concentré ; il s'ensuivait des pertes importantes à la fois en isobutène et en acide par formation de sulfates et de polymères. Par la suite, on a réduit la concentration aux environs de 60–65 % poids (Esso, Petrotex, etc.), mais le rendement restait faible et la pureté du produit ne dépassait pas 96 % poids.

Enfin, on a mis au point des procédés utilisant des **solutions à 45–50 % poids** et fonctionnant à **basse température** (C.F.R., B.A.S.F., etc.), avec des rendements compris entre 90 et 95 % et des puretés supérieures à 99 %. On montre en effet qu'à 30° C et avec une solution d'acide sulfurique à 45 % poids l'hydratation de l'isobutène est 1 500 fois plus rapide que celle des n-butènes et 300 fois plus que celle du butadiène-1,3.

A titre d'exemple, on peut examiner plus en détail le principe de fonctionnement du procédé **C.F.R.** (Fig. III.4). Industrialisée à Grangemouth (Royaume-Uni) en 1963, cette technique comporte trois étapes :

— L'adsorption. Elle est réalisée dans une série de trois absorbeurs-décanteurs, en acier ordinaire, revêtus de plomb. La charge s'écoule à contre-courant d'une solution d'**acide sulfurique à 50 % poids,** à une température d'environ **50° C,** sous **0,4 à 0,5.10^6 Pa.** Une circulation externe du milieu réactionnel permet de réaliser l'agitation et le refroidissement nécessaires. La phase hydrocarbonée (raffinat) est lavée à la soude diluée et à l'eau, puis envoyée en limites d'unités.

— La régénération. La phase aqueuse (extrait) est d'abord détendue sous vide en plusieurs stades, afin d'éliminer les hydrocarbures contenus. Elle se présente sous la forme d'un sulfate partiellement hydrolysé en alcool t-butylique ; on l'envoie dans une colonne de régénération en acier ordinaire mais revêtue de plomb, qui remplit trois fonctions : dilution de l'acide, régénération de l'isobutène et reconcentration de l'acide, et qui opère vers 120° C.

— La purification. L'effluent gazeux issu du régénérateur contient l'isobutène formé, l'alcool non transformé, des polymères et de l'eau. On le lave à la soude, ce qui permet de condenser les polymères et une partie du t-butanol. On récupère par refroidissement le reste de l'alcool et l'isobutène que l'on sépare ensuite par distillation. L'alcool t-butylique, débarrassé des polymères, est distillé sous forme d'un azéotrope avec l'eau et recyclé à la régénération. On récupère ainsi 87 à 93 % de l'isobutène de charge à une pureté de 99 à 99,8 % et 5 % de sous-produits polymérisés utilisables dans les essences.

I.3.2.2. L'éthérification

L'éther méthyl-ter butylique (MTBE), obtenu par action du méthanol sur l'isobutène contenu dans une coupe C_4, suscite de la part des raffineurs un vif intérêt, étant donné à la fois ses propriétés antidétonantes, qui lui permettent d'améliorer la qualité des essences commerciales, et la possibilité d'introduire indirectement du méthanol dans les carburants. Il constitue également pour la pétrochimie un intermédiaire intéressant, dans la mesure où sa décomposition conduit à régénérer à un haut degré de pureté l'oléfine de départ et où l'éthérification, en assurant la transformation quasi complète de l'isobutène, facilite les opérations ultérieures de séparation sur la coupe C_4 résiduelle. De ce point de vue, on doit donc considérer deux étapes :

— la synthèse et la purification du MTBE
— le craquage du MTBE et la purification de l'isobutène formé.

1. La production de MTBE

L'**éthérification de l'isobutène,** en mélange dans une coupe C_4, s'effectue selon la réaction équilibrée suivante :

$$(CH_3)_2\,C = CH_2 + CH_3OH \rightleftarrows (CH_3)_3\,C - O - CH_3 \qquad \Delta H^{o}_{298} \simeq -40\ \text{kJ/mol}$$

Il s'agit donc d'une **réaction exothermique** qui se déroule en phase liquide entre **65 et 95° C**, sous **0,7 à 1,5.10^6 Pa**, selon les procédés. Elle est **catalysée par des résines** échangeuses de cations, du type Dowex 50 W, Amberlite IR 1 ou IR 100, Nalcite MX, etc., ou des hétéropolyacides promus par un métal. A l'entrée du réacteur, le rapport molaire méthanol/isobutène est de l'ordre de 1,15–1,10/1,0 et la PPH s'établit aux environs de 10 à 15. Les principaux sous-produits formés sont le diisobutylène et l'alcool t-butylique. On limite leur production en contrôlant pour le premier le niveau de température, et pour le second la teneur en eau du milieu réactionnel. La durée de vie du catalyseur est de 1 an en général.

Comme charges aux unités de fabrication du MTBE, on peut faire appel aussi bien à des effluents C_4 de craquage catalytique qu'à des coupes de vapocraquage ou encore à des mélanges. La conversion par passe de l'isobutène est élevée ; elle dépend cependant de la composition de la matière première utilisée. Ainsi, dans le cas des coupes C_4 issues du craquage catalytique, dont la teneur en isobutène ne dépasse pas 17 à 18 % poids, la conversion atteint 93 % ; dans celui des effluents de vapocraquage, où la concentration en isobutène après débutadiénisation s'élève à 43–45 % poids, la conversion est au moins de 96 %, voire de 98 %. Lorsqu'un des buts visés est l'obtention de butène-1, on élimine presque complètement l'isobutène, en portant sa conversion à 99,9 %, à l'aide d'une seconde étape d'éthérification.

Les principaux détenteurs de technologies pour la fabrication du MTBE sont : **Anic (Snam Progetti), Arco, Davy, Erdöelchemie, Gulf Canada, Hüls (U.O.P.), I.F.P., Shell, Sohio, Suntech (Houdry), Texaco,** etc.

Dans leur principe de fonctionnement, les schémas des procédés sont sensiblement les mêmes pour ces divers licenceurs. Ils comportent trois étapes : la synthèse de l'éther, sa séparation, le traitement de la coupe C_4 résiduelle (raffinat). Ils se différencient essentiellement au niveau de la conception de la section réactionnelle :

— **Synthèse du MTBE.** Dans la zone réactionnelle sont introduits simultanément la coupe C_4 de charge et le méthanol d'appoint et de recyclage, mélange pouvant ou non être préchauffé, en particulier par échange thermique avec l'effluent résultant de l'éthérification. Celle-ci nécessite, selon le procédé, un ou plusieurs réacteurs en série dans lesquels le catalyseur se trouve soit réparti dans des dispositifs multitubulaires (Arco, Hüls, etc.), soit mis en œuvre globalement sous forme de lits fixes (Anic, Suntech, etc.) ou expansés (I.F.P., etc.). Dans le premier cas, une circulation externe de fluide caloporteur dans la calandre assure l'évacuation des calories dégagées par la réaction et la production de vapeur. Dans le second, le milieu réactionnel lui-même passe dans un circuit extérieur où il est refroidi puis renvoyé au réacteur. La plupart des procédés opèrent en flux descendant ; l'utilisation de lits expansés nécessite de recourir à un flux ascendant. Mais cette manière de faire présente divers avantages, du point de vue thermique en assurant une élimination homogène des calories sans risque de surchauffe locale au niveau des grains de catalyseur et en tirant profit de la vaporisation d'une fraction du milieu, et du point de vue mécanique en évitant le colmatage progressif des lits catalytiques par les résidus et les fines. L'association de

plusieurs réacteurs en série, nécessitée par la conversion finale de l'isobutène, peut se faire à l'aide de dispositifs de types différents : réacteurs multitubulaires et à lit fixe unique (Hüls), réacteurs à lits expansés et fixes (I.F.P.), etc.

— **Séparation du MTBE.** En pratique, cette section ne comporte qu'une seule colonne à distiller, opérant sous pression de façon à utiliser un condenseur refroidi à l'eau. Elle sépare en fond le MTBE, en tête le méthanol et les C_4 non convertis. En effet, les azéotropes formés entre ces hydrocarbures et l'alcool ont des points d'ébullition inférieurs à celui de l'azéotrope auquel donnent lieu le méthanol et l'éther. Ce dernier a un point d'ébullition de 51,6° C sous $0{,}1.10^6$ Pa ; sa composition pondérale pour chacun de ses constituants est respectivement de 14 et 86 % (30–70 sous $0{,}8.10^6$ Pa).

— **Traitement du raffinat.** Cette section comporte un lavage à l'eau en deux étapes du raffinat, afin d'en retirer le méthanol contenu, puis le fractionnement du mélange eau-méthanol. L'alcool récupéré est alors recyclé au réacteur.

La figure III.5 fournit une illustration du schéma de fonctionnement d'une installation opérant selon le procédé I.F.P.

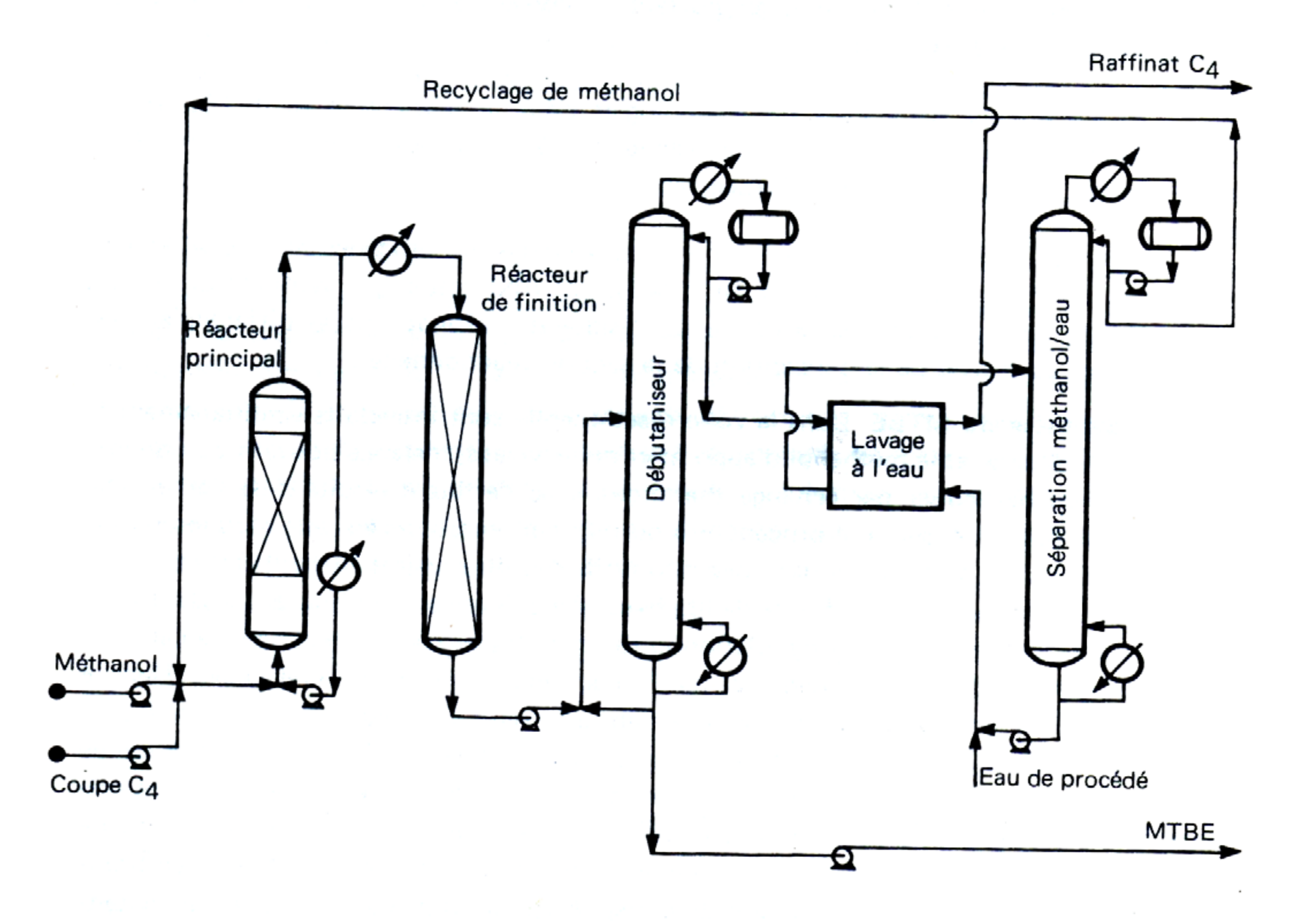


Fig. III.5. Ethérification de l'isobutène en MTBE. Procédé I.F.P.

2. Le craquage du MTBE

Il n'existe pas jusqu'à présent de réalisations industrielles pratiquant une telle opération. Cependant, les nombreuses recherches de développement déjà entreprises dans le domaine permettent de définir les caractéristiques principales d'une technologie reposant sur la réaction de craquage suivante :

$$(CH_3)_3 C - O - CH_3 \rightleftarrows (CH_3)_2 C = CH_2 + CH_2OH$$

Il s'agit d'une transformation **endothermique,** se déroulant en phase gazeuse entre 150 et 300° C (de préférence vers **275° C**), sous une pression aussi basse que possible, mais suffisante pour récupérer l'isobutène en phase liquide par refroidissement à l'eau, c'est-à-dire de l'ordre de **$0{,}6.10^6$ Pa abs.** Afin d'éviter les réactions parasites de déshydratation, on est amené à opérer en présence de vapeur d'eau, par exemple avec un rapport molaire H_2O/MTBE à l'entrée du réacteur pouvant atteindre 5/1. Cette manière de faire a pour conséquence, comme dans le vapocraquage des hydrocarbures, de diminuer la pression partielle des constituants et de faciliter la production d'isobutène et de méthanol.

La réaction a lieu en présence d'un **catalyseur acide** ; on a proposé pour ce faire les résines Dow 50 X 12, les acides polyphosphoriques solides ou déposés sur kieselguhr, des oxydes métalliques ou encore de l'alumine de 200 m^2/g de surface spécifique. Ces systèmes opèrent avec une VVH voisine de 1, des conversions par passe élevées pouvant atteindre 95 à 98 % et des sélectivités encore meilleures puisque supérieures à 99,9 % par rapport à l'isobutène et à 94 % par rapport au méthanol. De telles performances permettent éventuellement d'éviter le recyclage du MTBE, dont on sait qu'il conduit à des azéotropes de points d'ébullition voisins (51,6 et 52,6° C respectivement sous $0{,}1.10^6$ Pa abs.) avec le méthanol et l'eau. Cependant, dans certains cas où la conversion ne dépasse pas 65 %, une telle opération se révèle nécessaire ; il faut noter qu'alors la température est également plus faible ($\simeq$ 150° C).

Les principaux sous-produits de craquage du MTBE sont l'éther diméthylique obtenu par déshydratation du méthanol, les dimère et trimère de l'isobutène ainsi que l'alcool t-butylique résultant de la polymérisation et de l'hydratation de l'oléfine.

Le schéma de principe (Fig. III.6) d'une unité industrielle mettant en œuvre le craquage du MTBE comprend trois sections principales :

– La transformation proprement dite, réalisée dans un réacteur tubulaire, type échangeur, dans lequel circule côté calandre un fluide caloporteur et pénètrent côté tubes, après avoir été préchauffés, la charge et *éventuellement un recyclage,* ainsi que la vapeur de procédé. Après refroidissement, l'effluent est condensé et séparé en deux phases liquides.

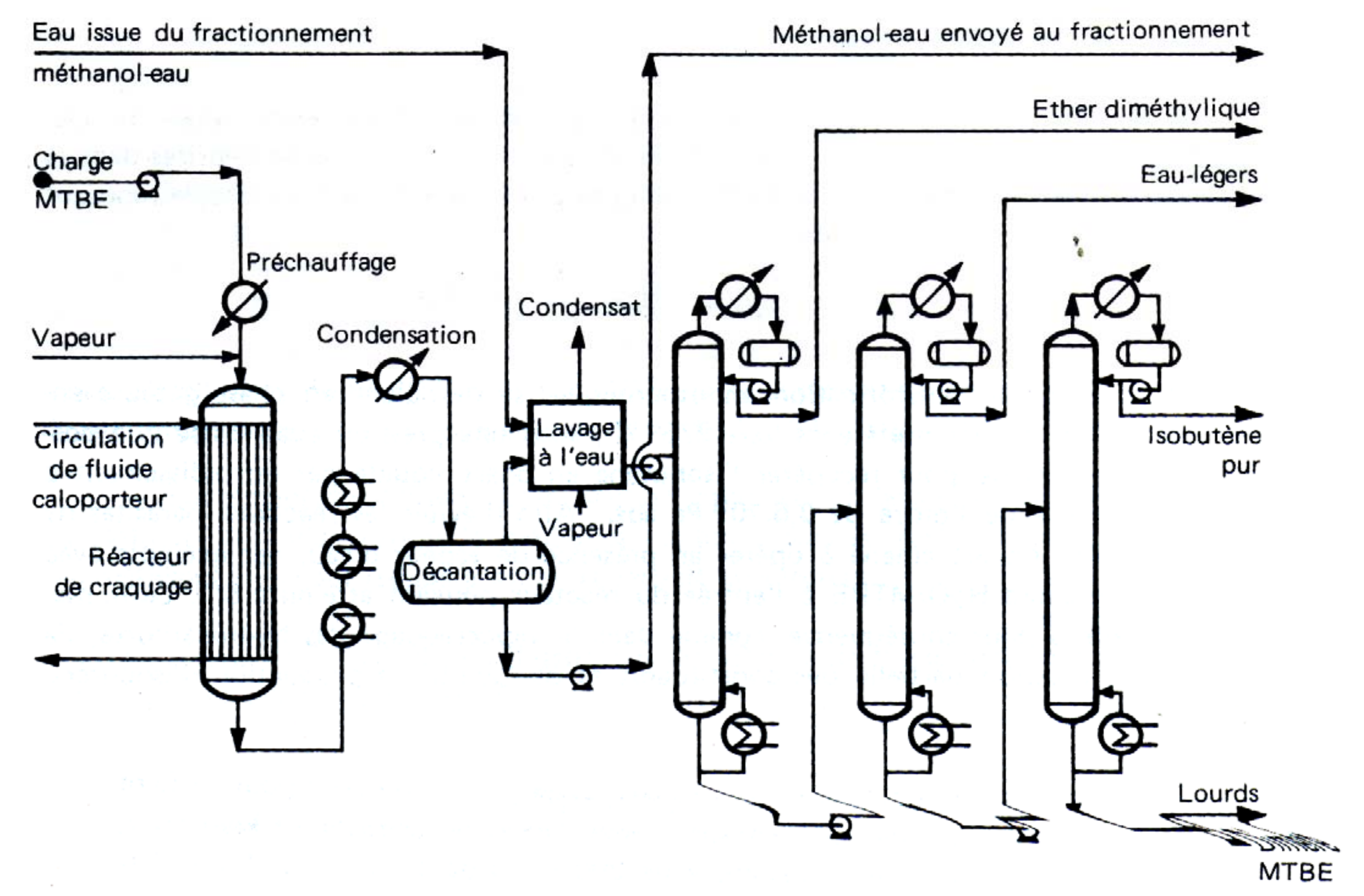


Fig. III.6. Craquage du MTBE en isobutène. Procédé I.F.P.

— La purification de l'isobutène, obtenue par lavage à l'eau de la phase hydrocarbure, ce qui permet ainsi d'éliminer les constituants solubles tels que le méthanol et l'alcool t-butylique, puis par distillation dans une série de trois colonnes, où sont retirés successivement l'éther diméthylique, l'eau et les produits lourds tels que le dimère de l'isobutène et le MTBE.

— La récupération du méthanol présent dans la phase aqueuse et les eaux de lavage par reconcentration dans une colonne à distiller.

Parmi les principaux détenteurs de licence en la matière, on trouve **I.F.P., U.O.P.**, etc.

I.3.2.3. L'oligomérisation

Il existe dans le domaine de l'oligomérisation toute une gamme de procédés susceptibles de s'appliquer aux oléfines en C_4. Mais il faut distinguer ceux destinés à la production effective d'hydrocarbures oléfiniques supérieurs, qui opèrent soit en **phase homogène** (**Bayer, I.F.P.** : Dimersol, etc.), soit en **phase hétérogène** (**I.F.P.** : Polynaphta, **Petrotex, U.O.P.**, etc.) et dont l'examen a été abordé au paragraphe III.3.2 du chapitre II, de ceux dont le but n'est que de faciliter les traitements ultérieurs.

A ce titre, on peut retenir deux voies d'oligomérisation sélective de l'isobutène, pratiquées notamment par U.O.P. et I.F.P. et qui s'appliquent aux situations suivantes :

— **Transformation de quantités importantes** d'isobutène telles que celles contenues dans les coupes C_4 de craquage catalytique ou de vapocraquage débutadiénisées (procédé Sélectopol de l'I.F.P. par exemple).

— **Elimination de teneurs résiduelles** d'isobutène telles que celles contenues dans les effluents provenant des traitements d'hydratation ou d'éthérification (procédé Polyfining de l'I.F.P. par exemple).

Ces techniques ont des principes de fonctionnement similaires (Fig. III.7). La charge préchauffée, notamment par échange thermique avec l'effluent du réacteur, est introduite dans celui-ci en flux descendant. La transformation s'effectue en présence de catalyseurs acides tels que de l'**acide phosphorique** déposé sur **silice** ou des silices-alumines, disposés en plusieurs lits fixes. Cet agencement permet un contrôle efficace de l'élévation de température, due à l'exothermicité de la réaction, par injection entre les lits d'un liquide de trempe constitué par les C_4 non convertis. Les conditions opératoires sont modérées (**températures : moyenne 120° C,** limites 50–200° C, **pression : 1,0 à 4,0.10⁶ Pa abs.**). L'effluent du réacteur est tout d'abord refroidi et détendu afin de permettre le recyclage du liquide de trempe, puis distillé pour séparer en tête une coupe riche en butènes et en fond les oligomères formés.

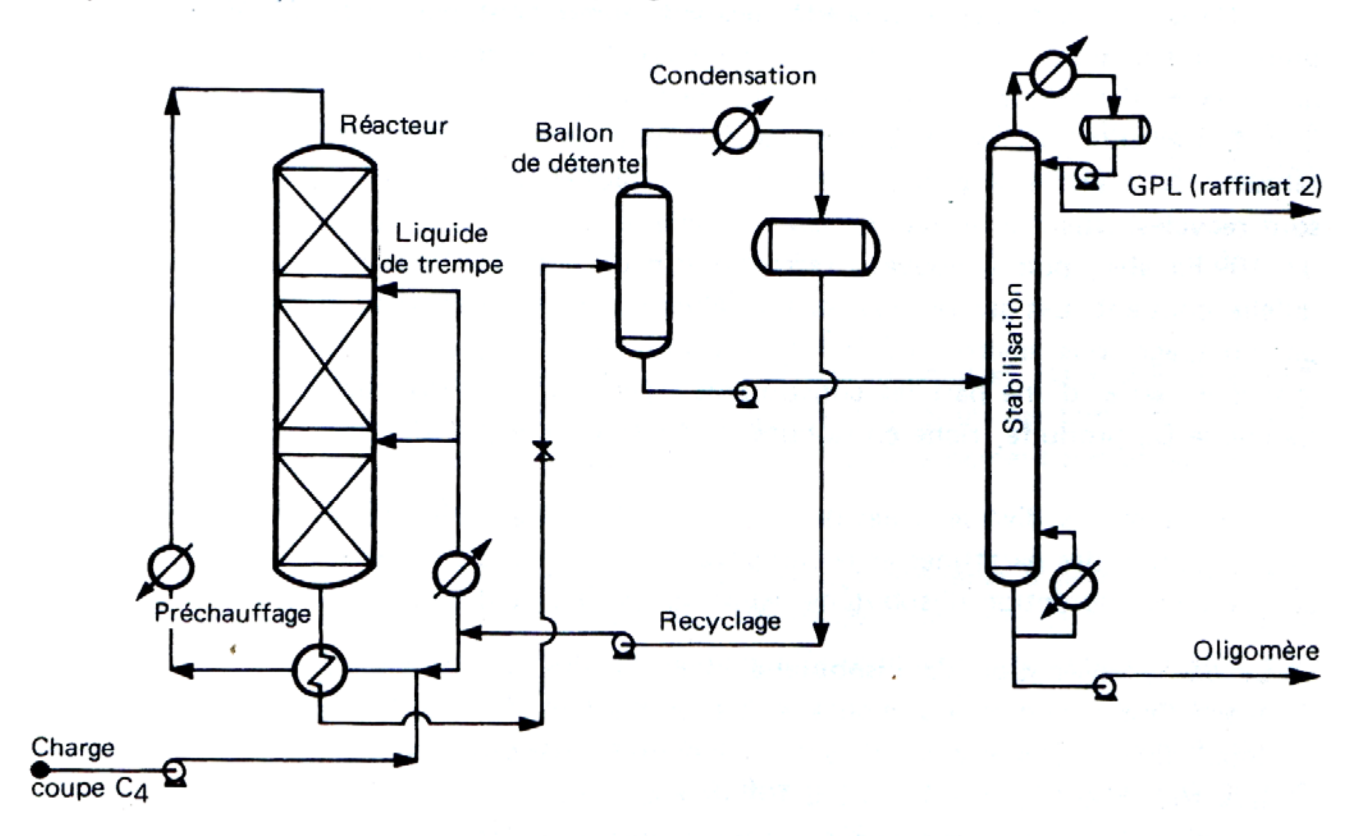


Fig. III.7. Oligomérisation de l'isobutène. Procédé I.F.P. (Sélectopol).

I.3.2.4. Les autres voies de séparation ou d'obtention de l'isobutène à partir de coupes C_4 d'origines diverses

— **Union Carbide** a proposé de faire appel à l'**adsorption sur tamis moléculaire** pour séparer l'isobutène contenu en particulier dans les coupes C_4 de vapocraquage. Il s'agit de son procédé Olefin-Siv, qui simultanément permet l'obtention du butène-1, et par suite fait l'objet d'un examen plus détaillé au paragraphe I.3.3.1.

— En relation avec le traitement des coupes C_4, on doit mentionner la possibilité de produire des quantités supplémentaires d'isobutène qu'offre l'**isomérisation des n-butènes** présents dans ces effluents. Un tel réarrangement du squelette de la molécule apparaît comme étant une transformation thermodynamiquement limitée, légèrement exothermique ($\Delta H^o_{298} \simeq - 6$ kJ/mol) dans le sens de la formation de l'isooléfine et très lente à température modérée. Aussi doit-on en pratique l'effectuer en phase vapeur vers **500° C** sous faible pression **(0,1 à 0,2.10^6 Pa abs.)**. Pour limiter à température élevée les réactions secondaires, notamment d'oligomérisation de l'isobutène, on dilue le milieu réactionnel par de la vapeur d'eau, ce qui présente l'avantage par ailleurs de faciliter l'apport de chaleur et le contrôle du niveau thermique. Ce mode opératoire permet également de réduire au mieux le craquage et les dépôts de coke sur le catalyseur. On opère en effet en présence de lits fixes de **silices-alumines** avec lesquelles la conversion par passe atteint 30 % et la sélectivité molaire 75 à 80 %, pour une PPH de l'ordre de 2,5.

Dans son principe, le procédé, licencié notamment par **I.F.P., SNAM,** etc., comprend tout d'abord le préchauffage de la charge hydrocarbonée et de l'eau de chaudière, par échange thermique avec l'effluent du réacteur et passage dans un four. L'ensemble est introduit ensuite en flux descendant dans la zone réactionnelle où se trouve disposé le catalyseur. A la sortie, le produit est refroidi en plusieurs étapes. Les condensats récupérés sont recyclés. Quant à la fraction gazeuse, elle est dans un premier temps comprimée vers 0,6.10^6 Pa abs., puis à nouveau refroidie afin de liquéfier l'essentiel des hydrocarbures qu'elle contient. Les gaz résiduaires sont alors purgés et la phase liquide mise en pression par pompage sous environ 1,8.10^6 Pa abs. afin de retirer, par distillation dans deux colonnes en série, d'une part les constituants légers (C_3), d'autre part les lourds (C_5—C_8). La coupe C_4 produite, riche en isobutène, est alors envoyée à l'étape d'extraction.

— Parmi les diverses voies de fabrication d'oléfines indiquées au chapitre II, la déshydrogénation des paraffines et la déshydratation des alcools trouvent une application spécifique dans l'obtention d'isobutène. Ainsi, on propose entre autres les schémas suivants :

. La **déshydrogénation de l'isobutane,** dont la disponibilité peut être accrue en pratiquant l'isomérisation du n-butane. La production de l'oléfine est examinée plus en détail dans le chapitre VI. Quant à l'étape d'**isomérisation,** elle a lieu industriellement vers **150—200° C,** sous **1,5 à 2,5.10^6 Pa abs.,** c'est-à-dire en phase vapeur, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur à base d'alumine et de platine (procédés **B.P., I.F.P.,** Butamer de U.O.P., etc.).

. La **déshydratation de l'alcool t-butylique,** sous-produit notamment de la fabrication de l'oxyde de propylène selon la technique Oxirane de cooxydation de l'isobutane et du propylène. Cette transformation fait l'objet d'une étude plus détaillée dans le chapitre VI, paragraphe II.4.

I.3.3. La séparation du butène-1

Deux voies principales sont actuellement commercialisées pour extraire ou transformer en premier lieu le butène-1. Il s'agit des opérations suivantes :

– L'**adsorption sur tamis moléculaires.**
– L'**hydroisomérisation des oléfines α en oléfines internes.**

I.3.3.1. L'adsorption

Les tamis moléculaires employés pour une telle opération sont des aluminosilicates synthétiques porteurs d'ions métalliques, de diamètres de pores uniformes compris entre 3 et 10 Å, et dont la structure est comparable à celle des zéolithes naturelles. Ils sont susceptibles d'assurer la séparation des chaînes carbonées linéaires, spécifiquement adsorbées, de celles qui sont ramifiées. De nombreuses technologies ont été développées, en particulier par Exxon, B.P., Texaco, U.O.P., Union Carbide, etc., mettant à profit leur qualité d'adsorption sélective pour isoler tant les n-paraffines de leurs isomères branchés que les oléfines linéaires de leurs homologues ramifiés.

Dans le domaine spécifique du traitement des coupes C_4, deux techniques ont débouché sur des réalisations industrielles ; il s'agit des procédés **Olefin-Siv d'Union Carbide et Sorbutène d'U.O.P.**

1. Le procédé Olefin-Siv d'Union Carbide

Il opère en cycles courts, comportant trois phases principales, dans une suite d'adsorbeurs disposés en parallèle, dans lesquels se trouvent disposés les tamis moléculaires en lits fixes, et susceptibles d'être permutés dans leur fonctionnement par un jeu de vannes appropriées contrôlé automatiquement.

La première phase réalise la séparation sélective des n-butènes à partir d'une charge préalablement vaporisée vers **100° C,** sous **$0{,}2.10^6$ Pa abs.,** par circulation en flux ascendant au travers de l'adsorbant. La fraction de coupe C_4 résiduelle, riche en isobutène, contient également un hydrocarbure plus lourd tel que l'hexane, éluant utilisé au cours des opérations ultérieures, qui se trouve déplacé des pores qu'il occupait initialement. Cet effluent est refroidi vers 40° C et partiellement condensé. Les fractions liquide et gazeuse sont séparées, puis respectivement pompées et comprimées sous $0{,}6.10^6$ Pa abs., afin de permettre la production par simple distillation de l'isobutène en tête et de l'éluant en fond.

La seconde phase consiste à effectuer une purge à co-courant, c'est-à-dire en flux ascendant, du lit d'adsorbant chargé en n-butènes avec une quantité d'éluant juste suffisante pour ne déplacer que les C_4 non retenus des vides interstitiels qu'ils occupent. L'effluent recueilli est joint au précédent.

La dernière phase porte sur le lavage à contre-courant, c'est-à-dire en flux descendant, du lit d'adsorbant à l'aide d'éluant afin de déplacer les n-butènes retenus. L'effluent récupéré est, comme précédemment, refroidi et partiellement condensé. Les fractions liquide et gazeuse sont alors séparées, puis respectivement pompées et comprimées sous $0{,}5.10^6$ Pa abs., afin de permettre la production par simple distillation des n-butènes en tête vers 40° C et de l'éluant en fond.

Pour assurer la continuité des opérations, trois adsorbeurs en parallèle sont donc au minimum nécessaires. En fait, on doit prévoir un équipement supplémentaire en régénération. En effet, au cours du traitement il apparaît des réactions parasites, notamment d'isomérisation du butène-1 en butènes-2, de dimérisation de l'isobutène et surtout de polymérisation et de formation de dépôts de coke sur l'adsorbant. En conséquence, on doit procéder périodiquement, tous les 3 à 4 jours, à une combustion ménagée, vers 400° C, à l'aide d'un air appauvri en oxygène (1 % volume), réaction qui, pour des raisons de sécurité, est précédée et suivie de purges à l'azote.

L'éluant lui-même, qui se charge en constituants lourds, doit être purifié par distillation avant d'être recyclé.

A titre indicatif, le tableau III.7 fournit une composition type des principaux effluents.

Tableau III.7

Performances types du procédé Olefin-Siv d'Union Carbide (% pds)

Constituants	Charge	Extrait (butènes)	Raffinat (isobutène)
Isobutène	50,7	0,5	99,1
Butène-1	32,7	56,1	0,1
Butène-2 trans	11,4	32,3	0,2
Butène-2 cis	5,2	11,1	0,6
Total	100,0	100,0	100,0

2. Le procédé Sorbutène d'U.O.P.

Ce procédé, appliqué au traitement des coupes C_4 et plus précisément à la production de butène-1, constitue une des nombreuses variantes de la technologie d'**adsorption sur tamis moléculaires** appelée Sorbex et développée par U.O.P. pour séparer notamment les paraffines (Molex), les oléfines (Olex) et le p-xylène (Parex). Dans le cas de l'obtention du butène-1, il nécessite une hydrogénation sélective préalable du butadiène et des acétyléniques de la charge.

Etudiée plus en détail dans le cadre de la valorisation des coupes C_8 aromatiques, cette technique (Fig. III.8) repose sur la mise en œuvre d'un pseudo-contre-courant entre la charge liquide et le lit d'adsorbant. Le déplacement du solide est en fait simulé au moyen d'une vanne rotative à entrées et sorties multiples qui provoque le changement graduel des points d'injection et de collecte des flux liquides dans le tamis moléculaire disposé à l'intérieur d'une colonne comportant plusieurs étages.

Comme dans le cas des xylènes, on peut constater qu'à un instant donné et en régime permanent, il s'établit au travers de l'adsorbant un gradient de concentrations entre les divers constituants de la charge et l'éluant employé pour les déplacer. Ce profil de répartition des C_4 dans le lit de tamis moléculaire résulte de sélectivités d'adsorption différentes qui, à titre indicatif, sont, par rapport au butène-1, de 2,26 pour l'isobutène, 3,10 pour le butène-2 trans et 2,98 pour le butène-2 cis. On voit donc apparaître une zone particulière

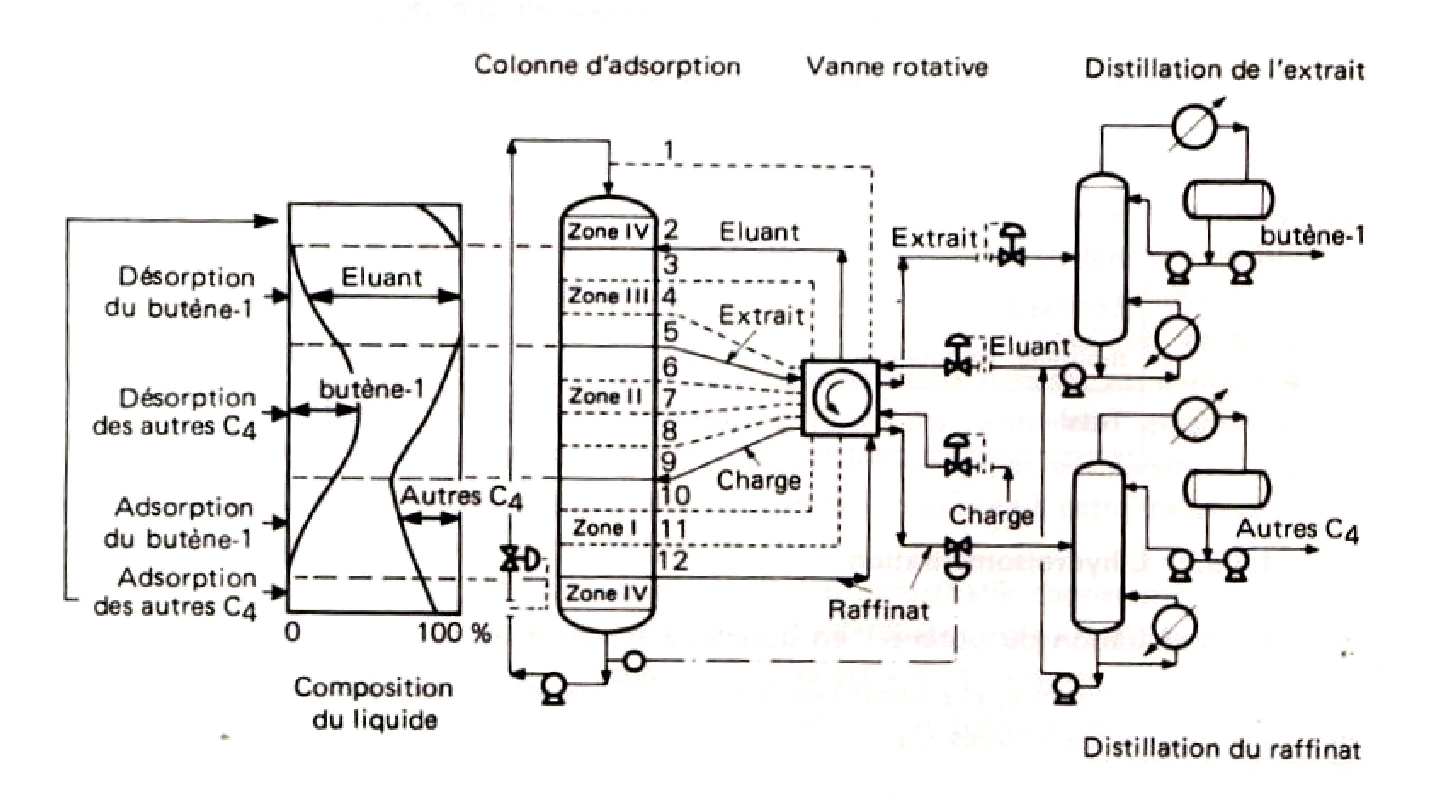


Fig. III.8. Séparation du n-butène-1 des coupes C_4. Procédé U.O.P. (Sorbutène).

dans laquelle, au moment considéré, seuls cohabitent le butène-1 et le désorbant. Un soutirage approprié à ce niveau permet donc par simple distillation d'obtenir l'oléfine au degré de pureté requis (99,2 %). Il existe également une région optimale pour récupérer les autres composés en mélange avec l'éluant ; leur séparation par distillation conduit comme précédemment à permettre le recyclage du liquide désorbant, en général un hydrocarbure de masse moléculaire supérieure à celle des C_4 et de point d'ébullition nettement différent.

Au cours du temps, on assiste au déplacement du profil des concentrations en liaison avec ceux des injections de la charge et de l'éluant, nécessaires à la simulation du contre-courant, et par conséquent à celui des niveaux de soutirages.

Afin d'obtenir une bonne stabilité du régime de distribution des divers constituants sur l'adsorbant, l'opération doit s'effectuer à une température parfaitement contrôlée ($< 100^{o}$ C) et sous pression ($< 2.10^{6}$ Pa abs.), de façon à maintenir à l'état liquide tous les hydrocarbures. Une pompe de reprise du mélange sortant en fond de colonne d'adsorption permet leur recyclage en tête et assure la continuité du contre-courant.

Le procédé Sorbutène conduit à un taux de récupération du butène-1 de 92 % ; le tableau III.8 donne un aperçu de la composition des principaux effluents.

Tableau III.8

Performances types du procédé Sorbutène d'U.O.P. (% pds)

Constituants	Charge	Extrait	Raffinat
Butène-1	30,4	99,2	3,3
Isobutène	50,5	0,7	70,1
Butènes-2	10,0	0,1	13,9
n-butane, isobutane	9,1	–	12,7
Total	100,0	100,0	100,0

I.3.3.2. L'hydroisomérisation

L'isomérisation du butène-1 en butènes-2 présente un double intérêt :

– En pétrochimie, elle contribue à simplifier les schémas de séparations ultérieures des constituants des coupes C_4.

– En raffinage, elle conduit à l'obtention avec l'isobutane d'alkylats d'indices d'octane supérieurs à ceux résultant de l'alkylation directe de la charge hydrocarbonée de départ.

Ainsi que l'indique le graphique de la figure III.9 qui fournit sous $0{,}1.10^6$ Pa abs. l'évolution en fonction de la température de la composition à l'équilibre thermodynamique :

. du mélange des seuls n-butènes,

. de l'ensemble n-butènes/isobutène,

on constate qu'une telle opération pratiquement athermique est favorisée à bas niveau de température. Le réarrangement du squelette, dans le sens de la formation d'oléfines linéaires à partir de leur homologue ramifié, se produit au contraire à haute température.

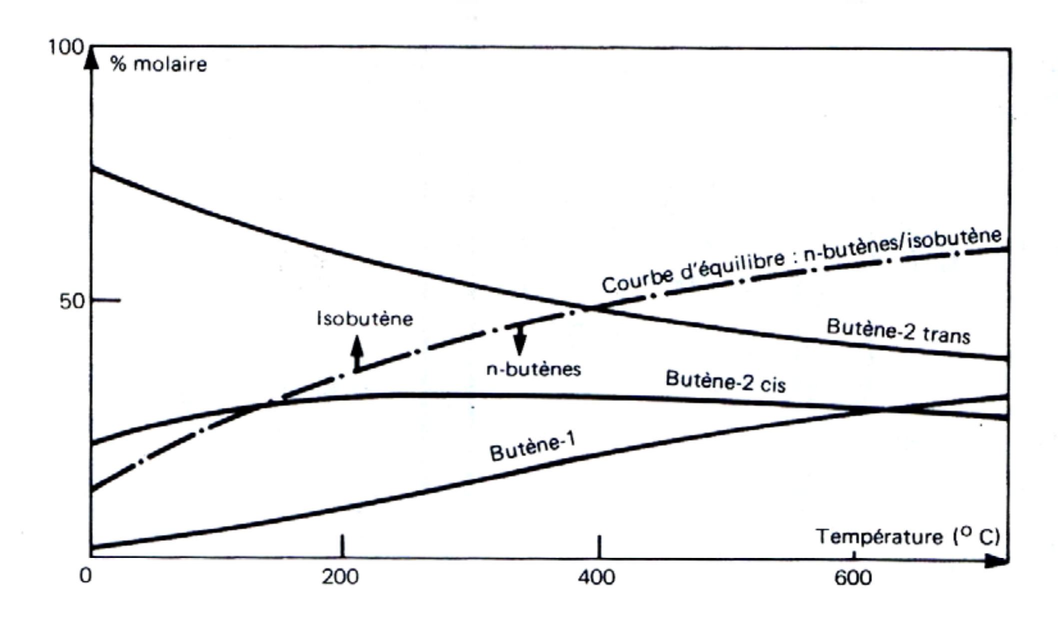


Fig. III.9. Composition à l'équilibre thermodynamique de mélanges de butènes.

Par ailleurs, comme les coupes C_4 utilisées ont un pourcentage en butène-1 de l'ordre de 10 à 15 % poids, ce graphique montre également que pour avoir une transformation efficace il faut opérer à moins de 150° C. En pratique, on descend aux environs de **100° C**, ce qui maintient dans l'effluent une teneur résiduelle en butène-1 d'environ 5 % poids. Mais dans de telles conditions, la vitesse de réaction devient lente. Pour l'accélérer, on fait appel à des catalyseurs, le plus souvent à base de **métaux précieux** déposés sur **alumine** inerte (palladium, rhodium, etc.), dont le fonctionnement est considérablement amélioré en atmosphère d'hydrogène ; ceci permet simultanément d'hydrogéner sélectivement le butadiène résiduel et explique l'appellation d'hydroisomérisation donnée à cette transformation.

Dans son principe, le schéma d'une installation industrielle s'apparente à ceux des divers hydrotraitements déjà examinés. La coupe C_4 de charge est tout d'abord débarrassée de l'eau qu'elle contient dans un coalesceur. Elle est ensuite mise en pression vers 1,5 à $2{,}0.10^6$ Pa abs. par pompage, additionnée d'un gaz riche en hydrogène, puis préchauffée d'une part par échange thermique avec l'effluent de la réaction, d'autre part à l'aide de vapeur. Elle pénètre alors en flux descendant ou ascendant dans le réacteur qui opère en phase mixte avec un ou plusieurs lits de catalyseurs. Après refroidissement, les produits de l'isomérisation sont détendus afin de retirer le gaz hydrogéné excédentaire.

Lorsqu'on cherche à produire une coupe riche en isobutène (90–95 %), on doit prévoir deux étapes d'hydroisomérisation en série avec séparation intermédiaire de l'essentiel des butènes-2, de façon à accroître l'efficacité du second stade de transformation (Fig. III.10). Le tableau III.9 donne ainsi un aperçu de la composition des effluents obtenus.

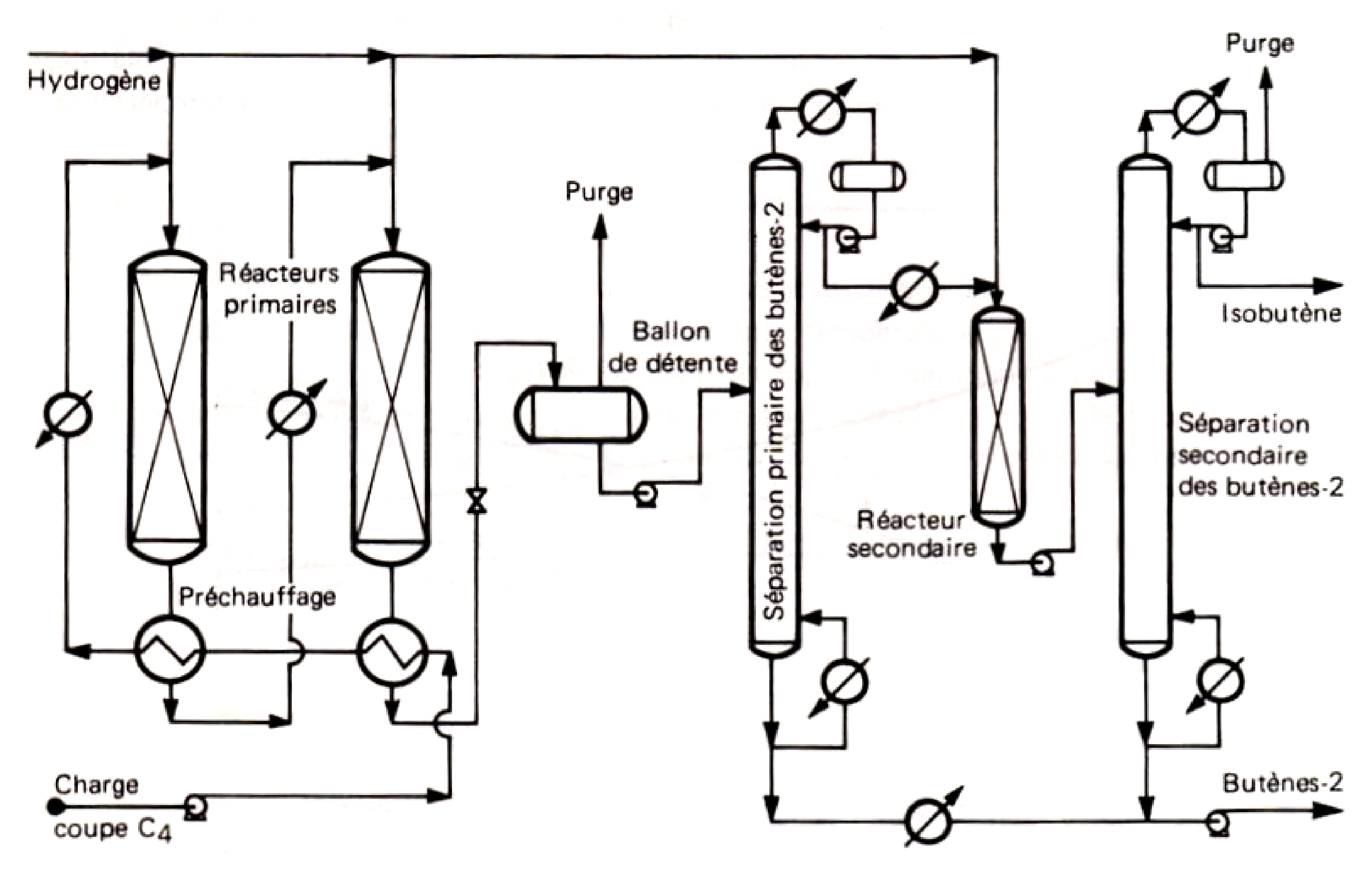


Fig. III.10. Hydroisomérisation du butène-1 en butènes-2.

Tableau III.9
Compositions types des effluents obtenus par hydroisomérisation (% pds)

Constituants	Charge	Coupe isobutène	Coupe butènes-2
Isobutène	35	31,9	2,8
Butène-1	38	0,4	0,5
Butènes-2	20	0,5	54,0
n-butane	5	0,1	8,4
Isobutane	1	1,4	–
Butadiène	1	–	–
Total	100	34,3	65,7
Teneur en n-butènes	–	2,6	83,0
Teneur en isobutène	–	93,0	4,3

Les principaux détenteurs de licence sont **Engelhard, I.F.P., U.O.P.**, etc., et **Phillips** qui pratique également l'isomérisation inverse dans un procédé en deux étapes, la seconde opérant vers 500° C.

I.3.4. Le traitement de la coupe C_4 résiduelle

Selon la voie empruntée pour séparer l'isobutène ou le butène-1 et suivant les applications recherchées pour les autres constituants des coupes C_4 initialement disponibles, les traitements complémentaires peuvent être plus ou moins complexes. Il est par suite possible de les intégrer ou non, tant sur les plans techniques qu'économiques, aux installations d'extraction qui servent de base aux schémas de valorisation choisis. Dans certains cas même, l'un des divers procédés déjà examinés pour assurer la séparation primaire peut intervenir en appoint d'une autre technologie également étudiée comme étape initiale.

Ainsi, comme le montre la figure III.1, les principales situations rencontrées portent sur les traitements connexes suivants :

– La séparation de coupes ou de produits par superfractionnement. Il s'agit par exemple des distillations associées à l'adsorption ou à l'hydroisomérisation, dont les données économiques intègrent celles relatives aux opérations complémentaires.

– La juxtaposition de technologies de base. C'est notamment le cas de l'adsorption combinée à l'hydratation de l'isobutène ou de l'hydroisomérisation très employée en complément d'elle-même ou de l'hydratation et de l'éthérification. Il suffit alors de se reporter aux paragraphes précédents traitant de ces procédés et d'adapter les informations qui y sont données.

– L'élaboration d'un schéma complexe de purification mettant en œuvre soit un superfractionnement, soit des distillations extractives.

La première solution est actuellement la plus répandue. Elle consiste à réaliser un ensemble de quatre colonnes à distiller groupées deux par deux. Les premières, de 65 plateaux, assurent avec un taux de reflux de 140/1 la séparation en tête de l'isobutane ; elles opèrent sous 0,8 à $0,9.10^6$ Pa abs., vers 60° C, en série, de façon à minimiser la perte de charge globale, donc la température de rebouillage ; elles comportent pour ce faire l'injection directe en phase vapeur de l'effluent de tête de la première distillation en fond de la seconde et la reprise à l'aide d'une pompe du soutirage liquide de cette colonne pour le réintroduire en tête de la précédente. Les secondes fonctionnent selon le même dispositif sous 0,7 à $0,8.10^6$ Pa abs., vers 60° C, avec 70 plateaux chacune et un

taux de reflux de 16/1. Elles permettent d'obtenir en tête du butène-1 à près de 99,5 % de pureté et en fond une coupe riche en butènes-2, dans laquelle l'impureté principale est le n-butane.

L'autre solution comprend tout d'abord une simple distillation assurant la séparation de deux coupes :

– En tête : isobutane, n-butène-1, avec éventuellement l'isobutène résiduel.

– En fond : n-butane, n-butènes-2.

Dans un second temps, on isole par distillation extractive, par exemple au furfural, à l'acétone, à l'acétonitrile ou encore à l'aide d'autres solvants, les oléfines de chacun de ces effluents.

On peut aussi effectuer la distillation extractive sur la totalité de la coupe débarrassée de l'isobutène et séparer ainsi les butanes des butènes.

Cette technique est proposée notamment par Nippon Zeon pour obtenir du butène-1 qualité polymérisation, avec son procédé GPD III, qui utilise comme solvant le diméthylformamide.

Dans son principe, le schéma de l'installation comporte les principales étapes suivantes :

– Une première distillation extractive qui sépare butane et isobutane en tête.

– Un entraînement à la vapeur, par rebouillage, des n-butènes contenus dans l'extrait avec régénération en fond et recyclage du solvant.

– Une distillation sous pression permettant d'obtenir en fond les n-butènes-2 et en tête le n-butène-1, les composés acétyléniques et diéniques.

– Une seconde distillation extractive, dont le raffinat est constitué de butène-1 pur (99,5 %) et l'extrait contient diènes, acétyléniques et un peu de butène-1.

– Un second entraînement à la vapeur, par rebouillage, pour régénérer le solvant et assurer son recyclage.

I.3.5. Données économiques

Les tableaux III.10, III.11, III.12 fournissent diverses informations économiques sur les techniques d'hydrogénation sélective du butadiène contenu dans une coupe C_4, sur les procédés de séparation ou d'obtention d'isobutène ainsi que sur ceux relatifs à la production de n-butènes.

I.3.6. Usages et producteurs

Les tableaux III.13 et III.14 donnent un aperçu des usages, productions et consommations de n-butènes et d'isobutène en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon.

Tableau III.10

Préparation des coupes C_4 par hydrogénation sélective.
Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Teneur en butadiène de la coupe C_4	Faible (1)	Elevée
Capacité de production (t/a)	50 000	150 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	2,5	5,0
Charges initiales de catalyseur (10^6 FF)	0,3	0,5
Consommations par tonne de charge :		
Hydrogène net (kg)	0,4	(2)
Vapeur (t)	0,02	–
Electricité (kWh)	1	3
Eau de refroidissement (m^3)	0,5	40
Catalyseur (FF)	1,5	2
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	1	1

(1) Teneur en butadiène : 0,4 % pds.
(2) A déterminer suivant la composition de la charge.

Tableau III.11

Procédés de séparation ou d'obtention d'isobutène. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Mode d'obtention ou de séparation	Hydratation H_2SO_4	Ethérification			Déshydratation	Oligomérisation		Adsorption	Isomérisation
Procédés	C.F.R.	Synthèse du MTBE		Synthèse et craquage du MTBE	Oxirane	I.F.P.		Union Carbide	I.F.P.
	Ex vapocraquage	Ex vapocraquage	Ex craquage catalytique	Ex vapocraquage		Teneurs élevées en isobutène (1)	Teneurs faibles en isobutène (2)		
Nature du produit	Isobutène	MTBE	MTBE	Isobutène	Isobutène	Oligomères	Coupe C_4	Isobutène	Coupe C_4
Capacité de production (t/a)	60 000	100 000	100 000	100 000	60 000	45 000	60 000	60 000	120 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	85	15	25	40	40	10	3	40 (3)	35
Charges initiales de catalyseur (10^6 FF)	–	0,2	0,3	0,3	–	0,4	0,3	–	1,2
Consommations par tonne de produit :									
Matières premières :									
Coupe C_4 (t)	2,23	1,47	4,56	2,64	–	2,22	–	1,63	1,02
Méthanol (t)	–	0,37	0,37	0,02	–	–	–	–	–
t-butanol (t)	–	–	–	–	1,4	–	–	–	–
Sous-produits :									
Coupe C_4 (t)	1,14	0,84	3,93	1,53	–	1,22	–	0,60	–
Lourds (t)	0,09	–	–	0,13	–	–	–	0,03	0,02
Utilités :									
Vapeur (t)	3,0	0,5	1,6	7,0	2,1	0,5	0,1	3,3	0,5
Electricité (kWh)	150	7	15	95	15	25	2	55	50
Combustible (10^6 kJ)	–	–	–	–	–	–	–	0,3	0,4
Eau de refroidissement (m^3)	160	20	90	275	150	50	5	145	40
Eau de procédé (m^3)	1	–	–	–	–	–	–	–	–
Catalyseurs et divers (FF)	–	2	2	10	10	2	3	15	3
Produits chimiques :									
Acide sulfurique (kg)	4,4	–	–	–	–	–	–	–	–
Soude (kg)	3,5	–	–	–	–	–	–	–	–
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	2	1,5	1,5	3	2	1	1	2	1

(1) Sélectopol. (2) Polyfining. (3) Y compris la charge initiale d'adsorbant.

Tableau III.12

Procédés de séparation ou d'obtention de n-butènes. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature du traitement	Adsorption			Hydroisomérisation		Super-fractionnement	Distillation extractive
Procédés	U.O.P.		Union Carbide	I.F.P.	Phillips	–	Nippon Zeon
	Sorbutène ex vapo-craquage	Sorbutène ex craquage catalytique	Olefin-Siv ex vapo-craquage	Directe en deux étapes	Directe et inverse	–	Diméthyl-formamide
Nature du produit	n-butène-1		n-butène-1	Coupe riche en n-butènes-2	Coupe riche en n-butène-1	n-butène-1 (3)	n-butène-1
Capacité (t/a)	50 000		50 000	50 000	50 000	50 000	50 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	95 (1–2)	135 (1–2)	105 (1–2)	30 (2)	115 (1–2)	60	65
Charges initiales de catalyseurs (10^6 FF)	–	–	–	0,5	–	–	–
Consommations par tonne de produit :							
Matières premières :							
Coupe C_4 (t)	3,89	7,91	3,84	1,80	2,33	2,29	2,32
Hydrogène (kg)	–	–	–	1,0	2,1	–	–
Sous-produits :							
Isobutane (t)	–	–	0,06	–	–	0,11	–
Isobutène (t)	–	–	1,65	0,80	1,28	–	–
n-butènes-2 (t)	–	–	–	–	–	1,16	–
Coupe C_4 (t)	2,89	6,91	1,03	–	–	–	1,32
Lourds (t)	–	–	0,10	–	–	–	–
Utilités :							
Vapeur (t)	2,2	3,7	8,4	2,5	5,1	5,9	3,5
Electricité (kWh)	50	80	130	10	35	20	70
Combustible (10^6 kJ)	–	–	0,75	–	2,1	–	–
Eau de refroidissement (m^3)	70	115	225	135	280	250	300
Catalyseurs et produits chimiques (FF)	15	30	20	10	15	–	5
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	2	2	3	2	3	0,5	2

(1) Charges initiales d'adsorbant ou de catalyseur comprises. (2) Distillations comprises. (3) $\simeq$ 99,5 % de pureté.

Tableau III.13

Production et consommation chimique des n-butènes en 1981

Usages chimiques (% produits)	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Butadiène	–	40	–
Alcool butylique secondaire	62	40	63
Butène-1 pour LDPE	–	10	–
Polybutènes	34	6	–
Synthèse oxo	4	4	–
Anhydride maléique	–	–	37
Total	100	100	100
Origine (%)			
Craquage catalytique	68	88	49
Craquage thermique	–	7	–
Vapocraquage	32	5	51
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a) (vapocraquage et raffinage)	1 990	3 640	870
Consommation chimique (10^3 t/a)	290	685	120

Tableau III.14

Production et consommation chimique de l'isobutène en 1981

Usages chimiques (% produits)	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
MTBE	21	34	–
Caoutchouc butyl	29	23	68
Polybutènes	29	32	32
Polyisobutylène	–	7	–
Di et triisobutylène	21	4	–
Total	100	100	100
Origine (%)			
Craquage catalytique	43	74	40
Craquage thermique	–	9	–
Vapocraquage	53	11	60
Autres (1)	4	6	–
Total	100	100	100
(1) Isobutylène provenant de la déshydratation de l'alcool butylique tertiaire.			
Production (10^3 t/a) (vapocraquage et raffinage)	1 620	2 250	790
Consommation chimique (10^3 t/a)	610	960	180

II. LA VALORISATION DES COUPES C_5

L'exploitation des coupes C_5 de vapocraquage et de craquage catalytique peut en théorie conduire à des schémas de valorisation analogues à ceux mis en œuvre pour traiter les coupes C_4. Elles présentent en effet des caractéristiques similaires, telles que la quasi-absence de composés diéniques dans les effluents de craquage catalytique ou au contraire leur présence en quantités notables dans ceux provenant du vapocraquage (tableau III.15). Mais ces coupes offrent par ailleurs des teneurs en oléfines et en constituants ramifiés importantes qui leur confèrent des indices d'octane élevés ; d'autre part, elles sont nécessaires à l'obtention d'une courbe de distillation régulière des essences commerciales ; de ce fait, elles ne sont en général pas séparées mais distillées avec les hydrocarbures aromatiques pour être envoyées directement à la préparation des carburants.

Tableau III.15
Compositions types de coupes C_5 (% pds)

Hydrocarbures	Origine	
	Vapocraquage	Craquage catalytique
C_4^-	1,0	2,0
n-pentane	26,0	5,5
Isopentane	24,0	31,5
n-pentènes	4,5	22,5
Méthylbutènes	12,0	37,5
Cyclopentène	1,5	–
Isoprène	13,5	ϵ
Pentadiène (pipérylène)	9,0	–
Cyclopentadiène	7,5	–
Butyne-2	ϵ	–
C_6^+	1,0	1,0
Total	100,0	100,0

Bien que moins disponibles, les effluents en C_5, comme ceux en C_4, conduisent à valoriser surtout les dioléfines, notamment l'isoprène, et les oléfines.

II.1. L'EXTRACTION DES DIOLEFINES (ISOPRENE) DES COUPES C_5 DE VAPOCRAQUAGE

Les spécifications commerciales requises pour l'isoprène qualité polymérisation sont, comme pour le butadiène, extrêmement sévères (tableau III.16).

Tableau III.16
Spécifications commerciales de l'isoprène qualité polymérisation

Nature des produits		Teneur
Isoprène (% pds) mini.		99,0
Cyclopentadiène	(ppm) maxi.	10
Acétyléniques	(ppm) maxi.	50
Pipérylène	(ppm) maxi.	1 000
Cyclopentène	(ppm) maxi.	100
Composés carbonylés (aldéhydes)	(ppm) maxi.	10
Inhibiteur (p-tertiobutylcatéchol)	(ppm) maxi.	50
Peroxydes (eau oxygénée)	(ppm) maxi.	5
Dimères	(ppm) maxi.	1 000

Si donc on veut séparer l'isoprène contenu dans une coupe C_5, il faut employer des modes de séparation très élaborés, d'autant que, comme l'indique le tableau III.17, les points d'ébullition de certains autres hydrocarbures sont très proches de celui du produit recherché. Par ailleurs, seul le vapocraquage est susceptible de fournir des effluents dont la teneur en isoprène soit significative (tableau III.15) ; mais, même à ce niveau de 10 à 15 % poids par rapport à la coupe traitée, les quantités potentiellement récupérables restent faibles ; en effet, par comparaison au naphta de charge, ces valeurs sont ramenées à 0,5–0,75 % poids, ce qui, pour un vapocraqueur produisant 300 000 t/a d'éthylène, traitant 1 000 000 de t/a de naphta, conduit à une production unitaire d'isoprène de 5 000 à 7 500 t/a. Il est donc nécessaire, si l'on veut assurer une fabrication économique, de réunir les effluents C_5 de plusieurs installations de grandes tailles.

Parmi les solutions industrielles proposées pour extraire l'isoprène, la distillation extractive apparaît la mieux adaptée. Comme pour le butadiène, les principaux solvants employés sont l'**acétonitrile (Arco, Exxon, Japan Synthetic Rubber, Nippon Petrochemical, Shell)**, la **N-méthylpyrrolidone (B.A.S.F.)**, le **diméthylformamide (Nippon Zeon)**. Leurs caractéristiques physiques ont été en partie données dans le tableau III.4. Leur

utilisation facilite considérablement la séparation, qui ne pourrait se faire par des moyens de distillation classique, en modifiant les volatilités relatives des constituants, comme l'indique le tableau III.17.

Tableau III.17

Volatilités relatives des hydrocarbures de points d'ébullition voisins de celui de l'isoprène (à 40° C)

Hydrocarbures	$E_{1,013}$ (° C)	Volatilités relatives	
		Sans solvant	En présence de DMF (1)
Pentène-1	30,0	1,16	2,35
Méthyl-2 butène-1	31,2	1,11	2,05
Isoprène	34,1	1,00	1,00
n-pentane	36,1	0,94	3,60
Pentène-2 trans	36,4	0,93	2,00
Pentène-2 cis	36,9	0,92	1,90
Méthyl-2 butène-2	38,6	0,86	1,65
Cyclopentadiène	41,0	0,82	0,55
Pipérylène trans	42,0	0,76	0,75

(1) A dilution infinie.

Une autre sorte de difficulté peut également surgir de la formation d'azéotropes, dont les points d'ébullition sont proches de celui de l'isoprène ; c'est le cas du cyclopentadiène dont la séparation, comme celle du pipérylène, devrait a priori s'effectuer par simple distillation, mais qui donne lieu à des azéotropes avec le n-pentane (35,3° C), le méthyl-2 butène-2 (38,0° C) et le pentène-2 cis (36,9° C).

Bien que la distillation extractive constitue dans ce cas aussi une solution en soi, il peut être intéressant d'améliorer son efficacité en évitant des complications de ce type, d'autant que le cyclopentadiène, comme d'ailleurs dans une moindre mesure le pipérylène, ont diverses applications spécifiques ; il s'agit pour le premier des élastomères (EPDM, polynorbornène, transpolypentènamer, etc.), des résines, des insecticides (hexachlorocyclopentadiène, etc.), des retardateurs de flamme (acide chlorendique), des polyesters, des médicaments et parfums, des additifs pétroliers, etc., et pour le second des résines (polyterpène synthétique), des élastomères, etc.

L'un des moyens industriellement proposés consiste à tirer profit de la tendance à la dimérisation du cyclopentadiène qui apparaît dès la température ambiante, mais se

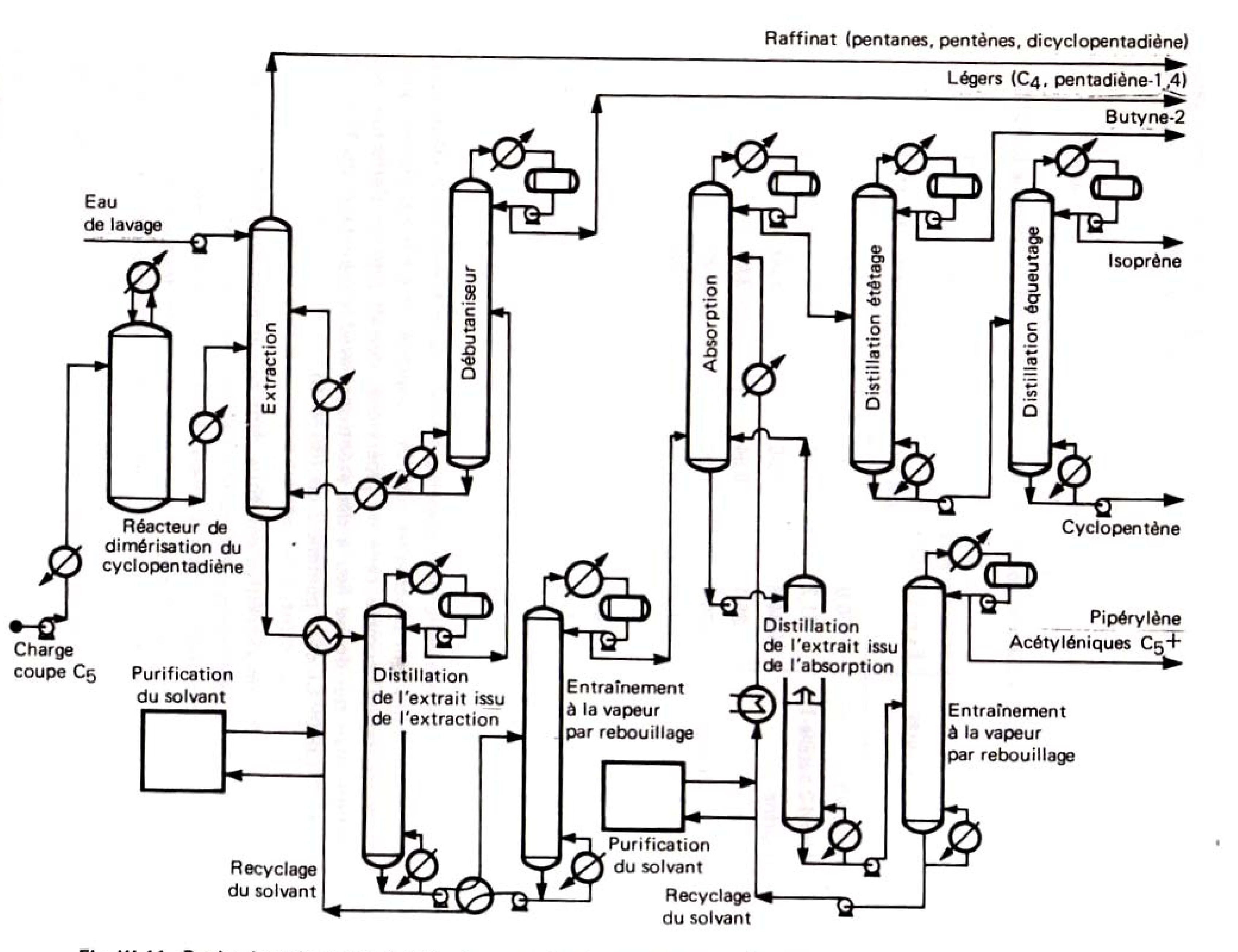


Fig. III.11. Production d'isoprène à partir de coupes C_5 de vapocraquage. Procédé B.A.S.F. à la N-méthylpyrrolidone.

trouve considérablement accrue vers 95–125° C et par une augmentation de la pression ($0{,}5.10^6$ Pa abs.). Le dicyclopentadiène formé, dont le point d'ébullition à pression atmosphérique atteint 170° C, est alors aisément séparé ; à ce niveau de température se produit d'ailleurs sa dépolymérisation.

La distillation simple présente pour sa part un intérêt potentiel lorsqu'on ne recherche pas de produits purs, mais seulement des coupes enrichies en cyclopentadiène, pipérylène et isoprène ; on fait cependant appel dans ce cas au superfractionnement.

Les procédés de distillation extractive, quant à eux, reposent tous sur le même principe de fonctionnement, déjà examiné dans le cadre de l'extraction du butadiène d'une coupe C_4. Seules sont à noter des différences d'ordre technologique, liées à la nature du solvant employé. Ainsi, les installations commerciales mettent en œuvre des taux pondéraux de solvant de 5 à 6, en présence d'inhibiteur de polymérisation et de 5 à 10 % d'eau dans le cas de l'acétonitrile et de la N-méthylpyrrolidone, ce qui accroît la sélectivité de l'opération, et en milieu anhydre dans celui du diméthylformamide, étant donné sa tendance à s'hydrolyser plus facilement en acide formique et diméthylamine. Par ailleurs, la N-méthylpyrrolidone et le diméthylformamide, contrairement à l'acétonitrile, ne donnent pas lieu à la formation d'azéotropes avec les hydrocarbures traités.

A titre d'illustration, le procédé **B.A.S.F.** (Fig. III.11) comporte les différentes étapes suivantes :

– La dimérisation à 90 % du cyclopentadiène, réaction au cours de laquelle 4 % environ de l'isoprène de charge est polymérisé.

– L'extraction par contact liquide-liquide, à la N-méthylpyrrolidone additionnée d'eau, des dioléfines et composés acétyléniques. Ce lavage à contre-courant permet d'éliminer en tête dans le raffinat la majeure partie des pentanes et pentènes ainsi que le dicyclopentadiène. Le solvant entraîné est récupéré par lavage à l'eau.

– La distillation de l'extrait permettant la séparation en tête d'un mélange de paraffines, d'oléfines résiduelles (notamment le méthyl-2 butène-2) et d'une certaine quantité d'isoprène. Un débutaniseur assure le recyclage à l'extraction des hydrocarbures débarrassés des constituants en C_4 et du pentadiène-1,4. Le soutirage de la colonne traitant l'extrait subit un entraînement à la vapeur par rebouillage qui conduit à récupérer en fond le solvant, recyclé à l'extracteur, et en tête les hydrocarbures (isoprène, pipérylène, cyclopentadiène résiduel, cyclopentène et dérivés acétyléniques) ainsi que l'eau en excès.

– L'absorption à pression atmosphérique, en présence de N-méthylpyrrolidone, d'une fraction des hydrocarbures précédents, à l'exception notamment de l'isoprène, dont les pertes dans l'extrait sont maintenues au niveau minimal au moyen d'un rebouillage

contrôlé assuré par une colonne à distiller opérant sur cet extrait. Celui-ci subit ensuite un entraînement à la vapeur par rebouillage conduisant à séparer en fond le solvant, recyclé à l'absorption, et en tête l'eau en excès, le pipérylène et les acétyléniques en C_5.

— La purification du raffinat issu de l'absorption riche en isoprène au moyen de deux colonnes à distiller, l'une d'étêtage séparant en tête le butyne-2, l'autre d'équeutage dont le soutirage est principalement constitué de cyclopentène et de traces de pipérylène et de cyclopentadiène. On obtient ainsi de l'isoprène qualité polymérisation.

— La régénération périodique du solvant par distillation avec élimination du dicyclopentadiène et du cyclopentadiène contenus, ainsi que des goudrons.

II.2. LA VALORISATION DES OLEFINES DES COUPES C_5

Les constituants oléfiniques en C_5 trouvent des débouchés moins nombreux que ceux en C_4. Les principales applications concernent les isoamylènes ayant un atome de carbone tertiaire, c'est-à-dire essentiellement les méthyl-2 butènes, qui par déshydrogénation fournissent de l'isoprène et par éthérification de l'éther méthyl-ter amylique (TAME). La première transformation fait l'objet d'un examen particulier au chapitre VI ; quant à la seconde, son intérêt est lié, comme pour le MTBE, aux propriétés antidétonantes du TAME qui en font un excellent promoteur d'octane pour les carburants ; par craquage, l'éther est à même de redonner les isoamylènes ; une telle opération constitue un moyen éventuel de séparation des méthyl-2 butènes et une voie susceptible d'être plus économique que l'extraction directe pour obtenir de l'isoprène.

Afin d'accroître les quantités de TAME, c'est-à-dire de précurseur oléfinique, il apparaît intéressant de pouvoir tirer parti de certaines dioléfines présentes, telles que l'isoprène. Alors qu'elle est inutile dans le cas des effluents de craquage catalytique pauvres en ces constituants, une **hydrogénation sélective** préalable s'impose dans celui des produits issus du vapocraquage.

Cette transformation est réalisée à température et sous pression modérées (**100° C, 2,5.10^6 Pa abs.**), éventuellement en présence d'un diluant hydrocarboné, afin de mieux contrôler l'élévation de température dans les lits catalytiques, due à l'exothermicité importante de la réaction, elle-même liée aux teneurs élevées de la coupe C_5 initiale en dioléfines. D'une manière générale, la charge est introduite en flux descendant dans le réacteur qui contient plusieurs lits de catalyseur à base d'un **métal noble** déposé sur **alumine.** Entre les lits, on effectue une trempe par recyclage et injection de diluant. Celui-ci est récupéré, par distillation dans un dépentaniseur, après une détente permettant l'élimination des inertes introduits avec le gaz hydrogéné en même temps que la charge. Parmi les principaux licenceurs, on trouve **I.F.P., Shell**, etc.

L'**éthérification** elle-même est une transformation exothermique ($\Delta H^{o}_{298} \simeq -40$ kJ/mol) qui s'effectue en phase liquide entre **70 et 100° C**, sous **0,8 à 1,5.10⁶ Pa abs.**, en présence de catalyseurs acides, notamment de **résines échangeuses d'ions**, avec un rapport molaire méthanol/isoamylènes à l'entrée du réacteur de l'ordre de 1,1 à 1,5 et une VVH d'environ 2 à 3. La conversion par passe dépasse 70 % et la sélectivité molaire 95 %.

La teneur en TAME de la solution éthérifiée est de l'ordre de 28 % poids. Les principaux détenteurs de procédés sont : **Gulf Canada, I.F.P., Mobil, Standard Oil et Texaco.** Les différences sont surtout d'ordre technologique, au niveau de la mise en œuvre du catalyseur en particulier : réacteur multitubulaire à flux descendant ou lit catalytique expansé par un flux ascendant, présence ou non d'un réacteur de finition, indispensable si la charge contient des composés basiques.

A titre d'illustration, le schéma de principe du procédé I.F.P. présenté sur la figure III.12 comprend deux variantes possibles. La plus simple correspond à une utilisation directe de la solution éthérifiée comme carburant, sans séparation du méthanol excédentaire contenu. Dans ce cas, on opère avec deux réacteurs en série : le premier en flux ascendant et lit expansé avec recyclage d'une partie de l'effluent préalablement refroidie pour mieux contrôler l'élévation de température, le second en flux descendant

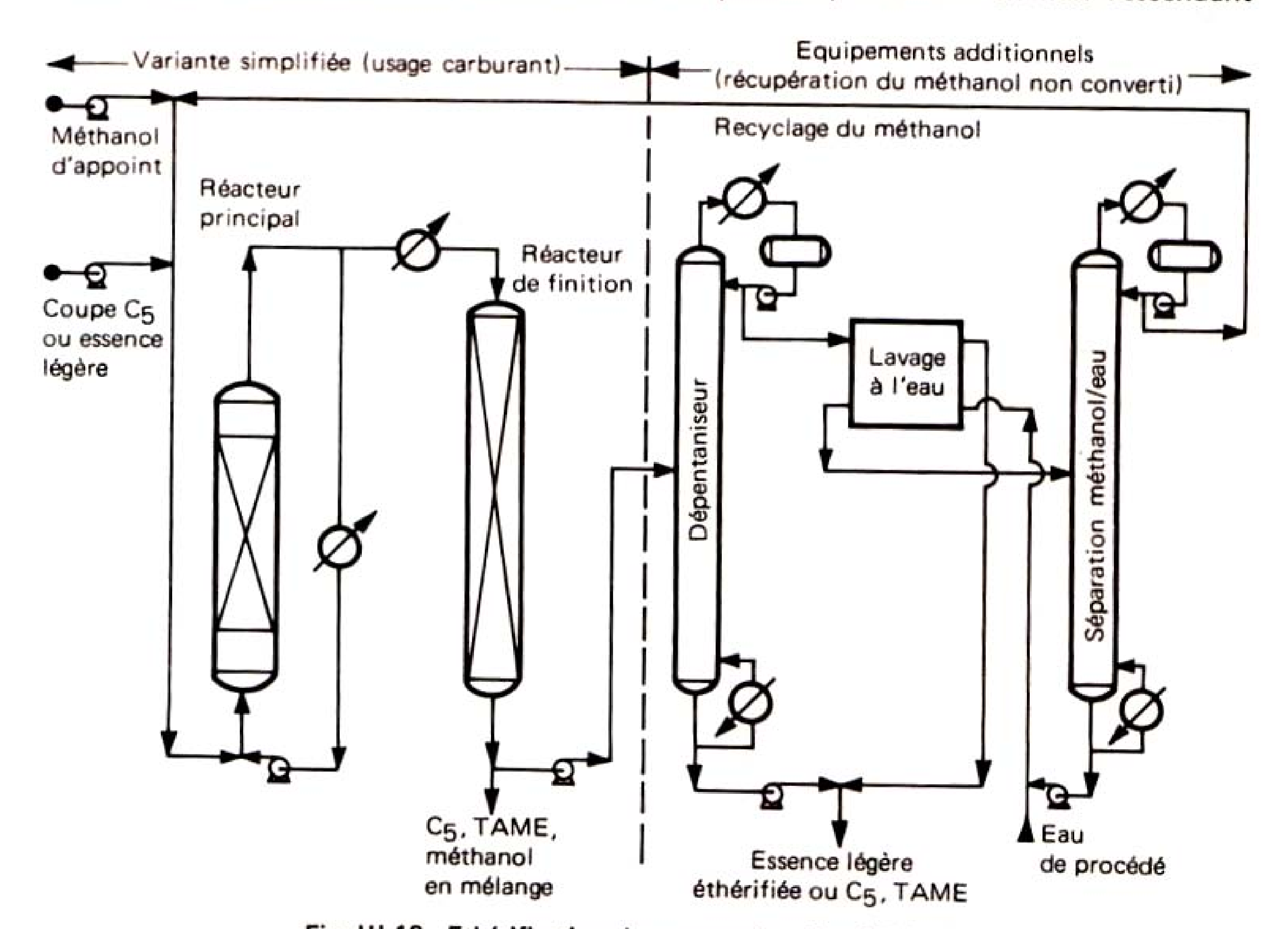


Fig. III.12. Ethérification des coupes C_5. Procédé I.F.P.

Tableau III.18

Traitement des coupes C_5 de vapocraquage. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature de la séparation ou de la transformation	Extraction de l'isoprène à la N-méthylpyrrolidone	Hydrogénation sélective	Ethérification d'une coupe C_5 de vapocraquage	
Procédés	B.A.S.F.	–	I.F.P.	
Nature du produit	Isoprène	Coupe C_5 dédiénisée	Essence sans méthanol (1)	Essence avec méthanol (2)
Capacité de production (t/a)	30 000	100 000	60 000	60 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	130	8,0	8,0	2,5
Charges initiales de catalyseur (10^6 FF)	–	0,7	0,1	0,1
Consommations par tonne de produit :				
Matières premières :				
Coupe C_5 (t)	5,88	–	0,915	0,851
Méthanol (t)	–	–	0,085	0,149
Hydrogène net (kg)	–	10	–	–
Sous-produits :				
Raffinat (t)	3,71	–	–	–
Légers (t)	0,31	–	–	–
Pipérylène (t)	0,71	–	–	–
Cyclopentène (t)	0,12	–	–	–
Butyne-2 (t)	0,03	–	–	–
Utilités :				
Vapeur (t)	9	–	0,2	ϵ
Electricité (t)	190	25	4	3
Combustible (10^6 kJ)	–	2	–	–
Eau de refroidissement (m^3)	440	(3)	10	3
Solvant : N-méthylpyrrolidone (kg)	2,5	–	–	–
Catalyseur et divers (FF)	10	2	2	2
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	4	ϵ	1	0,5

(1) Essence éthérifiée à 27 % pds de TAME.
(2) Essence éthérifiée à 25 % pds de TAME et 7 % pds de méthanol.
(3) Utilisation d'aéroréfrigérants.

et lit fixe. La plus complexe prévoit de récupérer le méthanol en excès tout d'abord par distillation azéotropique dans un dépentaniseur avec une partie des hydrocarbures non transformés, puis par lavage à l'eau de ce raffinat. La phase hydrocarbonée est jointe au soutirage du dépentaniseur ; le mélange eau-méthanol est distillé afin de permettre la récupération et le recyclage à l'éthérification de l'alcool.

II.3. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau III.18 rassemble diverses informations économiques sur le traitement des coupes C_5 de vapocraquage soit pour en extraire l'isoprène, soit pour l'éthérifier.

Chapitre IV

LE TRAITEMENT DES ESSENCES AROMATIQUES

Il existe pour le traitement des essences de reformage et de vapocraquage tout un ensemble de techniques qui permettent d'isoler les hydrocarbures aromatiques dont a besoin l'industrie chimique. Comme ces opérations produisent les divers constituants dans des proportions qui ne répondent pas à la demande, des transformations complémentaires (des composés dont les usages pétrochimiques sont limités en ceux de plus grande utilisation) évitent les valorisations problématiques des excédents, assurent un meilleur ajustement de la production aux besoins et améliorent de ce fait le rendement global.

I. LES PRINCIPAUX SCHEMAS DE MISE EN ŒUVRE

Dans un schéma classique direct (Fig. IV.1), la succession des opérations est alors la suivante :

— **Reformage catalytique** ou vapocraquage produisant une essence aromatique.

— **Traitement préliminaire** de cette coupe : fractionnement et/ou hydrogénations sélectives (essence de pyrolyse essentiellement).

— **Extraction au solvant** qui élimine les non-aromatiques.

— **Distillation** qui fournit le benzène et le toluène purs avec en plus, dans le cas des reformats seuls ou auxquels on a joint une essence de pyrolyse, les autres traitements suivants :

- Distillation des C_8 aromatiques qui donne par superfractionnement éventuellement l'éthylbenzène puis l'o-xylène, après passage dans une colonne de séparation en une fraction légère et une fraction lourde («splitter»).
- Obtention à basse température du p-xylène, avec sous-production d'une liqueur mère riche en m-xylène.

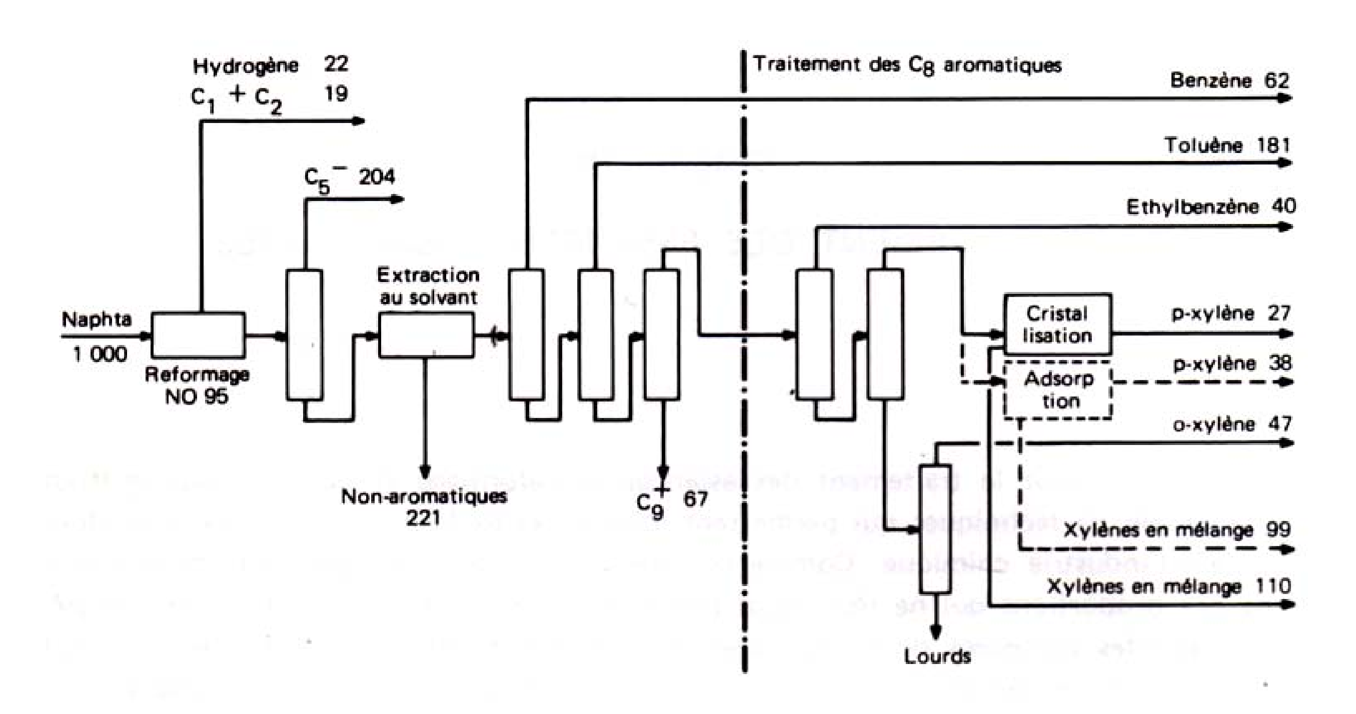


Fig. IV.1. Schéma de base (sans boucle aromatique).

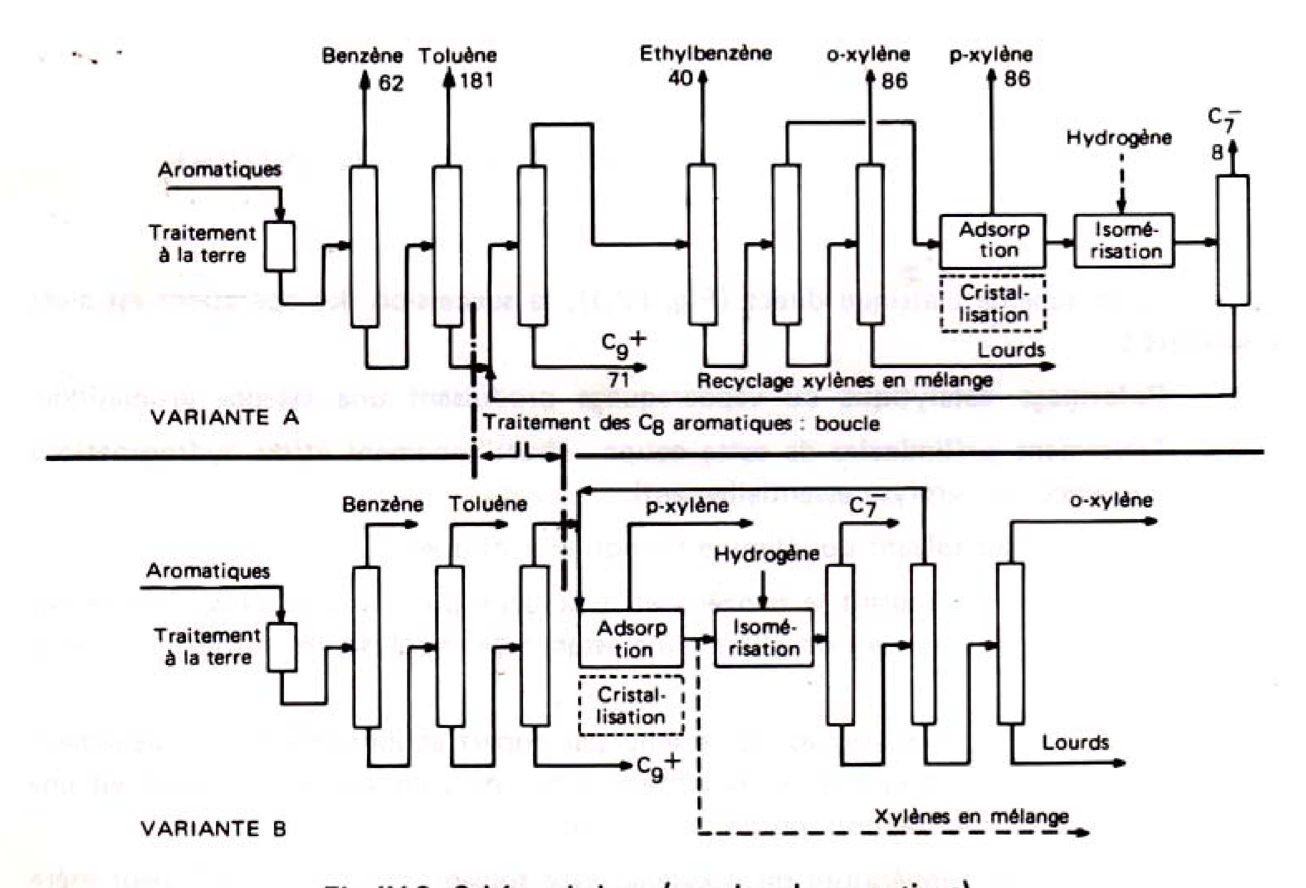


Fig. IV.2. Schéma de base (avec boucle aromatique).

Chronologiquement, l'effort a tout d'abord porté sur une meilleure valorisation pétrochimique du toluène et du m-xylène, dont les applications restent les solvants et les carburants.

Le toluène est ainsi transformé en benzène par **hydrodésalkylation.**

Le m-xylène redonne par **isomérisation** des isomères ortho et para dans des proportions correspondant à l'équilibre thermodynamique dans les conditions de la réaction, c'est-à-dire un mélange de C_8 dont il faut à nouveau séparer les produits recherchés. On crée de cette manière une véritable **«boucle aromatique»** qui permet en définitive d'épuiser la totalité du m-xylène ou, le cas échéant, d'effectuer un soutirage de C_8 en mélange pour des usages déterminés.

Le schéma de base comporte le plus souvent cette boucle (Fig. IV.2). Des améliorations ont été introduites par la suite soit pour en accroître le rendement global, soit pour en améliorer l'économie, soit encore pour mieux satisfaire la demande. Ce sont en particulier les techniques de production ou de séparation des aromatiques suivantes :

– L'aromizing ou plus généralement les **reformages régénératifs,** avec de meilleurs rendements et la possibilité de séparer et purifier plus aisément les aromatiques.

– La séparation du p-xylène par **adsorption sur tamis** qui permet d'accroître considérablement le taux de récupération.

– L'**extraction préférentielle** du m-xylène qui conduit à une récupération plus facile de l'o-xylène et du p-xylène.

Elles rendent parfois accessibles certains procédés connus, mais plus simples et jusque-là difficilement applicables, comme la distillation extractive à la place de l'extraction au solvant.

Enfin, dans le domaine de la transformation des aromatiques entre eux, les perfectionnements et nouveautés ont concerné principalement :

– L'**isomérisation** avec une meilleure valorisation de l'éthylbenzène, lorsqu'il n'est pas préalablement retiré.

– La **dismutation** et la **transalkylation** qui, au départ de toluène et de C_9+, permettent la production de benzène et de xylènes.

Les besoins du marché conduisent à combiner les procédés de traitement des essences aromatiques de différentes manières, de façon à obtenir, dans des conditions

économiques satisfaisantes, le minimum de sous-produits peu valorisés. Il en résulte de nombreux schémas de mise en œuvre qui découlent pour la plupart du cas classique et dans lesquels on peut par exemple chercher à produire soit le maximum d'aromatiques en mélange ou individuellement (benzène, o-xylène, p-xylène) ou à convertir en totalité le toluène.

II. LES DIVERSES METHODES PHYSIQUES DE SEPARATION DES AROMATIQUES

Il existe de nombreuses techniques pour extraire à un haut degré de pureté les composés aromatiques des essences produites soit dans le vapocraquage, soit dans le reformage catalytique.

Ces traitements reposent pour la plupart sur des processus physico-chimiques et sont parfois, sur le plan économique, plus spécifiques de certains types de charges ou de certaines conditions d'opération, bien qu'ils soient, en principe, aptes à traiter toutes sortes d'essences aromatiques. Ce sont : la distillation, la cristallisation, l'adsorption, la distillation azéotropique, la distillation extractive et l'extraction par solvant.

II.1. LA DISTILLATION

Au cours de ces dernières années, le simple fractionnement est resté d'un emploi très limité et n'a en fait été utilisé que pour la séparation de l'éthylbenzène et de l'o-xylène (voir paragraphe III.2) ; encore s'agit-il dans ce cas de superfractionnement.

En effet, ce traitement, étant donné les faibles écarts de points d'ébullition, ne permet pas à lui seul de séparer, de façon économique et dans les conditions de pureté requises, les divers aromatiques des impuretés qui les accompagnent. Il a donc été surtout employé comme étapes préalables ou complémentaires aux autres techniques.

La commercialisation de certains procédés d'obtention des aromatiques, comme l'aromizing par exemple, permet d'élargir le domaine d'application de la distillation seule à la production du toluène et des C_8 aux spécifications requises.

Le fractionnement consiste donc en général à traiter un effluent aromatique en trois colonnes successives, séparant des distillats C_6, C_7, C_8 à fortes teneurs en benzène (F = 5,55° C ; $E_{1,013}$ = 80,1° C ; d_4^{20} = 0,879), le toluène ($E_{1,013}$ = 110,6° C ; d_4^{20} = 0,867) et xylènes (voir tableau IV.7) et un soutirage C_9^+. A tonnages distillés

identiques, la part d'impuretés de points d'ébullition voisins qui passe avec ces hydrocarbures n'a qu'une influence réduite sur les données économiques (Tableau IV.1) ; en effet, ce n'est qu'au cours de traitements complémentaires, préalables ou postérieurs, qu'on cherche à les éliminer.

Tableau IV.1

Séparation des BTX. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Colonne à distiller	Benzène	Toluène	C_8 aromatiques
Capacité (t/a) (distillats)	100 000	100 000	200 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	6,0	5,0	9,0
Consommations par tonne de distillat :			
Utilités :			
Vapeur (t)	0,6	0,75	1,2
Electricité (kWh) (1)	5	5	6
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	comptée avec les autres unités		

(1) Utilisation d'aéroréfrigérants.

II.2. LA CRISTALLISATION

Cette méthode ne s'applique qu'à deux aromatiques : le benzène (point de fusion 5,55° C) et le p-xylène (point de fusion 13,5° C).

La cristallisation présente un intérêt économique certain pour le traitement des coupes à haute teneur en benzène (benzols houillers et coupe C_6 de pyrolyse). Un tel procédé, développé par Newton Chambers, n'a cependant jusqu'ici été utilisé que pour les benzols houillers.

On obtient par refroidissement des cristaux de benzène qui sont ensuite lavés par le liquide résultant d'une fusion partielle de la masse cristallisée et ainsi purifiés des impuretés qui les mouillent. La nature des composés non aromatiques présents dans la charge détermine la forme de la courbe de cristallisation (température et composition de l'eutectique), et par suite les conditions opératoires.

Par contre, pendant longtemps, la cristallisation a été la seule méthode exploitée industriellement pour produire économiquement le p-xylène au degré de pureté commercialement requis (voir paragraphe III.3.1). Actuellement, elle est fortement concurrencée par l'adsorption qui permet des taux de récupération plus élevés.

II.3. L'ADSORPTION

Il est possible de séparer préférentiellement les aromatiques des non-aromatiques par adsorption sur certains solides. Ce type de procédé conduit à des opérations cycliques qui, de façon schématique, comportent dans un premier temps l'adsorption proprement dite des aromatiques, puis dans un second temps, leur désorption (par un éluant, par la chaleur, ou par les deux). L'éluant est enfin séparé des effluents par distillation, par exemple.

Cette technique, type Arosorb (Sun Oil), est peu économique pour le traitement de coupes complexes dont on veut éliminer les paraffines et naphtènes ; de ce fait, elle ne s'est pas généralisée ; cependant, pour obtenir des essences spéciales à très faible teneur en aromatiques, on utilise parfois des procédés analogues.

Le principal intérêt de l'adsorption est apparu récemment par la possibilité qu'elle offre de séparer, avec des rendements élevés, le p-xylène de ses isomères dans les coupes C_8 aromatiques (voir paragraphe III.3.2.).

Bien que non encore industrialisée, la récupération de l'éthylbenzène contenu dans ces mêmes coupes par adsorption sélective est également envisagée, notamment par Exxon et U.O.P. Dans le premier cas, l'hydrocarbure recherché est adsorbé préférentiellement, dans le second, il s'agit du procédé Ebex, analogue dans son principe aux techniques du type Sorbex dans lequel l'éthylbenzène reste dans le raffinat. Asahi a aussi des développements en cours dans le domaine.

II.4. LA DISTILLATION AZEOTROPIQUE

La distillation simple ne permet pas de séparer les aromatiques des non-aromatiques : les volatilités relatives sont très faibles et il se forme de nombreux azéotropes.

La distillation azéotropique repose sur la formation d'un azéotrope entre les hydrocarbures non aromatiques et un solvant polaire de bas point d'ébullition. On le choisit parmi les premiers termes des séries des alcools, cétones, aldéhydes et nitriles, et on l'emploie pur ou additionné d'eau. Lorsque le solvant forme un hétéro-azéotrope, sa récupération s'en trouve facilitée. Il n'y a pas, en principe, de limitation de rendement. La teneur

de la charge en impuretés et la composition de l'azéotrope déterminent le taux de solvant à utiliser ; les coupes riches en aromatiques peuvent être traitées de cette manière d'une façon assez économique. Cependant, toute variation dans la nature des impuretés à éliminer, et par conséquent dans la composition de l'azéotrope, peut entraîner une purification moins parfaite. De plus, cette méthode ne peut s'appliquer qu'à une coupe étroite ne contenant qu'un aromatique majoritaire. Elle nécessite donc une installation indépendante pour chacun d'entre eux, en mettant en jeu éventuellement des solvants différents. En pratique, elle ne s'applique qu'à l'obtention du benzène et du toluène.

II.5. LA DISTILLATION EXTRACTIVE

L'agent extractif utilisé dans ce type de distillation a des caractéristiques très différentes du solvant qui peut être employé en distillation azéotropique :

– Son point d'ébullition est plus élevé que ceux des constituants de la charge.

– Son rôle est de retenir les aromatiques, les non-aromatiques passant alors dans le distillat.

Par ailleurs, dans cette opération, contrairement à l'extraction au solvant, il doit être peu polaire pour empêcher la formation de deux phases liquides, même si la teneur en impuretés est élevée. Il intervient le plus souvent en quantités relativement importantes, son action concernant ordinairement des charges à fortes teneurs en aromatiques ; il est régénéré par rebouillage et recyclé.

Cette méthode, comme la précédente, ne s'applique qu'à la production à un haut niveau de pureté d'un seul constituant ; elle suppose donc que les charges disponibles sont des coupes étroites ne contenant pas ou très peu d'aromatiques concurrents, et que lorsqu'elles proviennent du fractionnement direct d'une essence de pyrolyse, elles ont subi une hydrogénation sélective préalable. Cependant, dans les techniques d'extraction liquide-liquide pour le traitement des coupes larges, on tire parti du fait que les solvants sont aussi de bons agents de distillation extractive pour combiner les deux modes de séparation (voir paragraphe II.6.).

Les principaux agents employés industriellement ont tout d'abord été : l'**aniline**, le **furfural**, le **nitrobenzène**, le **phénol (Shell)**, puis plus récemment en distillation extractive seule ou associée à l'extraction : le **sulfolane (Shell)**, la **N-méthylpyrrolidone (Lurgi)**, la **N-formylmorpholine (Koppers, Snam)**, le **tétraéthylèneglycol (Union Carbide)**, le **diméthylformamide (I.F.P.)**, le **diméthylacétamide (Toray)**, etc., dont certaines propriétés physiques et diverses caractéristiques des procédés qui les utilisent sont rassemblées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2

Distillation extractive. Procédés : propriétés des solvants. Performances

Société	Procédé	Solvant		Propriétés physiques						Taux de solvant (2)	Rendement (%)	
		Nom	Formule	F (° C)	$E_{1,013}$ (° C)	d_4^t	t (° C)	μ (mPa.s)	t (° C) (1)		B	X
Lurgi	Distapex	N-méthylpyrrolidone	CH_2-CH_2 CH_2 CO N CH_3	− 24,4	202	1,027 1,005	25 50	1,65 1,30	25 30	4 à 5	95 à 98	96
Koppers	Morphylane	N-formylmorpholine +0 à 3 % pds d'eau	CH_2-CH_2 CH_2 CH_2 N $H-C=O$	20	244	1,150	15	8,13 2,45	20 70	4,5 à 6	95 à 99,5	99
Snam Progetti	Formex	id.	id.	id.	id.	id.	id.	id.	id.	4,5	99	–
Union Carbide	Tetra	Tétraéthylèneglycol	$HO-(CH_2-CH_2-O)_4-H$	− 6,2	328	1,130	20	60 1,8	20 150	5,5	99,9	99,2
I.F.P.	–	Diméthylformamide	$H-CO-N(CH_3)(CH_3)$	− 61	153	0,945	25	0,80 0,38	25 100	3 à 5	95 à 99,5	–
Toray	Stex	Diméthylacétamide	$CH_3-CO-N(CH_3)(CH_3)$	− 20	161	0,945	15	0,92	25	–	87 (3)	–

(1) μ = viscosité mPa.s = cP. (2) En poids par rapport à la charge. (3) Ethylbenzène.

Remarque : Le sulfolane n'est employé qu'en distillation extractive associée à l'extraction du solvant.

Le schéma de principe de la distillation extractive est sensiblement le même d'une technique à l'autre, à quelques variantes près, comme la possibilité de traiter sans distillation préalable des charges contenant plus ou moins d'impuretés, ou la nécessité ou non d'effectuer des récupérations secondaires de solvant entraîné dans le raffinat.

Ainsi, le procédé **Distapex de Lurgi** (Fig. IV.3) ne peut être mis en œuvre directement, pour la production de benzène et de xylènes, que sur des coupes étroites C_6 et C_8 dont la teneur en aromatiques est d'au moins 70 % poids ou mieux 80 à 90 %. En général, le solvant est introduit à quelques plateaux au-dessous de la tête de la colonne de distillation extractive, ce qui permet d'obtenir, dans le cas du benzène, un rendement de 93 à 95 %, sans entraînement important d'agent extractif dans le raffinat ; lorsque la récupération doit atteindre 98–99 %, l'introduction de la N-méthylpyrrolidone est réalisée au niveau du plateau supérieur ; mais il est alors nécessaire de distiller le raffinat pour récupérer le solvant entraîné et le recycler. Dans le cas des xylènes, on préfère effectuer un lavage à l'eau.

Les procédés **Formex de Snam Progetti** et **Morphylane de Koppers** peuvent opérer directement sur des charges dont la teneur en non-aromatiques atteint 25 à 30 % poids.

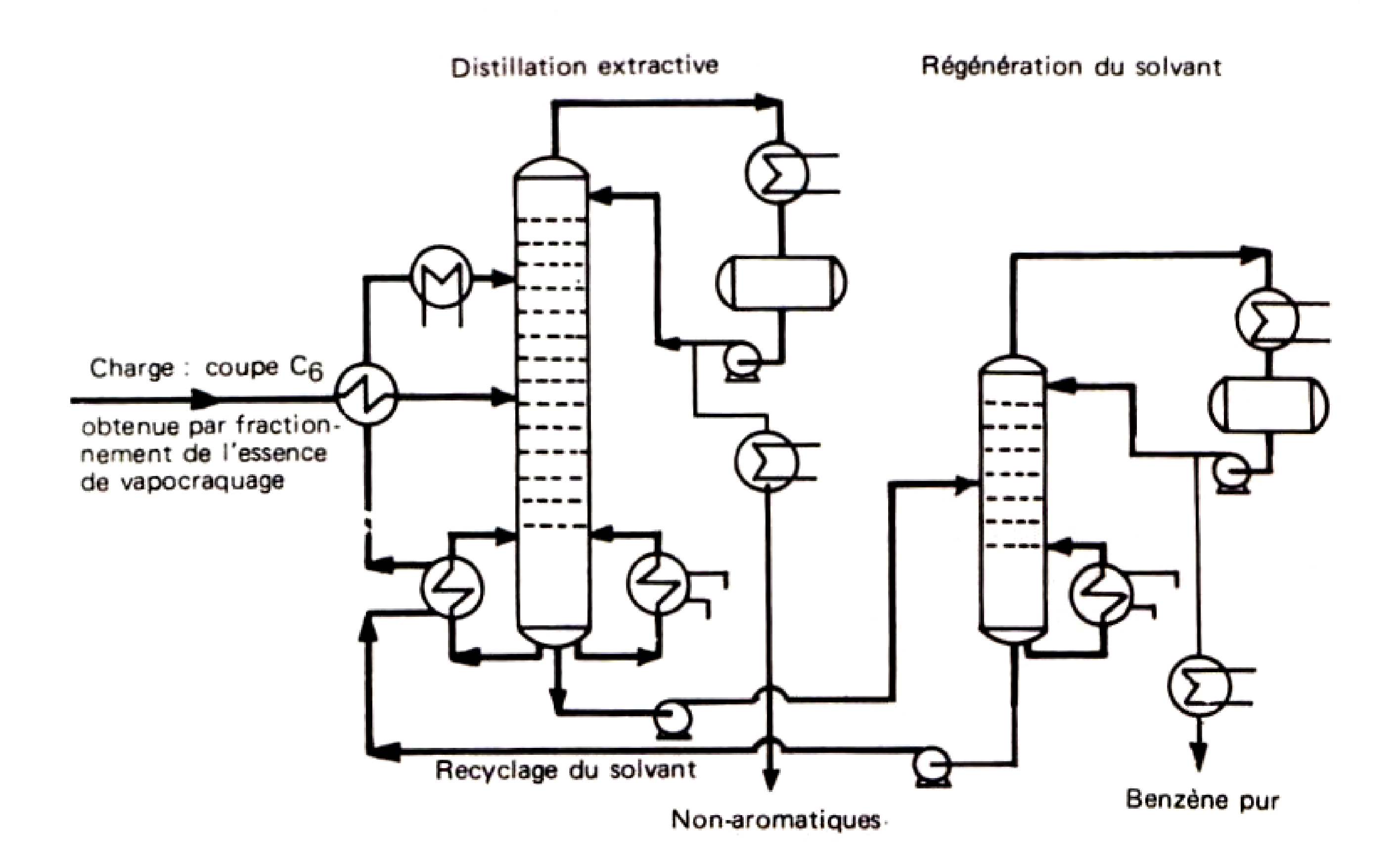


Fig. IV.3. Procédé Distapex (Lurgi) à la N-méthylpyrrolidone.

L'**I.F.P.** s'est attaché surtout à l'obtention de benzène de haute pureté (50 à 200 ppm d'impuretés, point de cristallisation 5,52° C) à partir d'une coupe C_6 soit de vapocraquage, soit d'aromizing. Le procédé peut traiter des charges dont la concentration en aromatiques varie de 97 à 20 %, le préfractionnement ne s'imposant qu'en deçà d'une teneur de 60 %. En plus de son effet solvant vis-à-vis du benzène, comme les autres agents classiques, le diméthylformamide agit par la formation d'azéotropes avec les non-aromatiques. Pour la plupart de ces constituants, on peut casser les azéotropes par l'injection de vapeur et en former d'autres avec l'eau, ce qui permet de minimiser les pertes en solvant et évite le lavage du raffinat (50 ppm de diméthylformamide restant dans le raffinat pour une injection de 7,3 % poids de vapeur par rapport au débit gazeux dans la colonne). Lorsque la coupe C_6 provient d'un aromizing, il est plus économique d'effectuer une adsorption du solvant entraîné, la désorption utilisant comme éluant la charge elle-même.

Toray, pour sa part, a cherché à récupérer le styrène présent dans les essences de vapocraquage, à raison de 1 à 7 % poids, selon la sévérité du traitement et la nature de la charge, avant que ne soit procédé à la dédiénisation de ces coupes. La proximité des températures d'ébullition de l'o-xylène (144,4° C sous 1.10^6 Pa abs.) et du styrène (145,2° C), ainsi que la tendance de ce dernier à polymériser facilement, interdisent de recourir à la distillation simple ou au superfractionnement. Parmi les autres voies possibles, seule la distillation extractive en présence de diméthylacétamide a donné lieu à des développements à caractère industriel (procédé Stex de Toray). Dans son principe, le schéma de l'installation consiste à préparer une coupe étroite, tout d'abord en éliminant à l'aide de distillations classiques les constituants légers et lourds de l'essence de pyrolyse vers 130–140° C, puis en pratiquant sur le produit, alors formé de styrène (35 % poids), de xylènes (42 % poids) et d'éthylbenzène (9 % poids), une hydrogénation sélective à bas niveau thermique (40° C, sous $0,1.10^6$ Pa abs.) en présence de carbonate de calcium contenant 0,4 % poids de palladium désactivé, afin de saturer les composés diéniques et le phénylacétylène résiduaire sans transformer le styrène.

L'effluent ainsi obtenu est introduit dans la colonne de distillation extractive opérant entre 80 et 130° C sous $0,015.10^6$ Pa abs. et dans laquelle le solvant admis en tête circule à contre-courant. Le mélange de diméthylacétamide et de styrène, retiré en fond, est séparé par simple rebouillage vers 120° C sous vide partiel. Le solvant soutiré est recyclé après refroidissement ; une certaine fraction doit être purifiée dans un évaporateur pour éliminer les polymères et produits lourds formés et limiter les pertes de solvant. Le rendement global de l'opération atteint 87 % poids.

Des données économiques relatives aux techniques développées par Lurgi, I.F.P. et Toray sont rassemblées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3

Distillation extractive. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Procédé	I.F.P.	Lurgi (Distapex)			Toray (Stex)
Produit	Benzène			Xylènes	Styrène
Capacité de production (t/a)	100 000	100 000	300 000	300 000	20 000
Teneur en produit dans la charge (%)	75 (1)	65 (2)	90 (1)	80 (1)	7
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	9,0	15,0	17,0	20,0	75,0
Charges initiales de solvant (10^6 FF)	0,4	0,8	2,0	2,5	0,5
Rendement (%)	99,5	97	98,5	96	88
Consommations par tonne de produit :					
Charge (t)	1,340	1,585	1,130	1,300	1,010
Hydrogène (Nm^3)	–	–	–	–	8,0
Utilités :					
Vapeur (t)	0,2	0,85	0,85	0,70	16,8
Electricité (kWh)	3,5	13,5	6,5	4,0	75
Eau de refroidissement (m^3)	3,5	8,5	–	21,5	680
Solvant (FF)	0,8	0,4	0,8	0,8	1,0
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	1	1	1	1	1

(1) Le préfractionnement n'est pas nécessaire.
(2) Préfractionnement nécessaire compris dans les investissements.

II.6. L'EXTRACTION PAR SOLVANT

L'extraction par solvant a été jusqu'à ces derniers temps la seule méthode économique de production d'un mélange d'aromatiques à partir de coupes larges (C_6–C_8). Avec le développement au niveau industriel de procédés permettant l'obtention au degré de pureté requis du toluène et des xylènes par simple distillation, l'extraction risque de perdre de son intérêt étant donné que la distillation extractive suffit pour traiter la coupe C_6 et purifier le benzène.

II.6.1. Principe de fonctionnement

1. Les propriétés des solvants d'extraction

L'extraction liquide-liquide utilise la propriété de certains composés polaires de dissoudre les aromatiques (composés eux-mêmes polarisables) et d'être peu miscibles avec les hydrocarbures paraffiniques et naphténiques.

Les caractéristiques principales d'un solvant utilisable industriellement sont les suivantes :

– Avoir un **pouvoir solvant élevé.** Cette qualité détermine la quantité de solvant à mettre en œuvre et par suite conditionne le dimensionnement de l'unité.

– Avoir une **sélectivité élevée** afin d'obtenir un produit de haute pureté.

– Former une **zone d'immiscibilité** (domaine de concentrations dans lequel il existe deux phases en équilibre) avec les charges à traiter : on voit sur la figure IV.4 a qu'il n'en est pas toujours ainsi ; par exemple, pour une concentration en aromatiques supérieure dans la charge à 70 %, il n'est pas possible, quelle que soit la quantité de diéthylèneglycol (DEG) ajoutée, d'obtenir à 125° C deux phases en équilibre. De plus, cette zone d'immiscibilité doit en principe être limitée pour séparer les aromatiques purs, par une courbe qui coupe l'axe des compositions binaires aromatique-solvant (Fig. IV.4 b, cas du système DEG eau–benzène–n-heptane à 125° C).

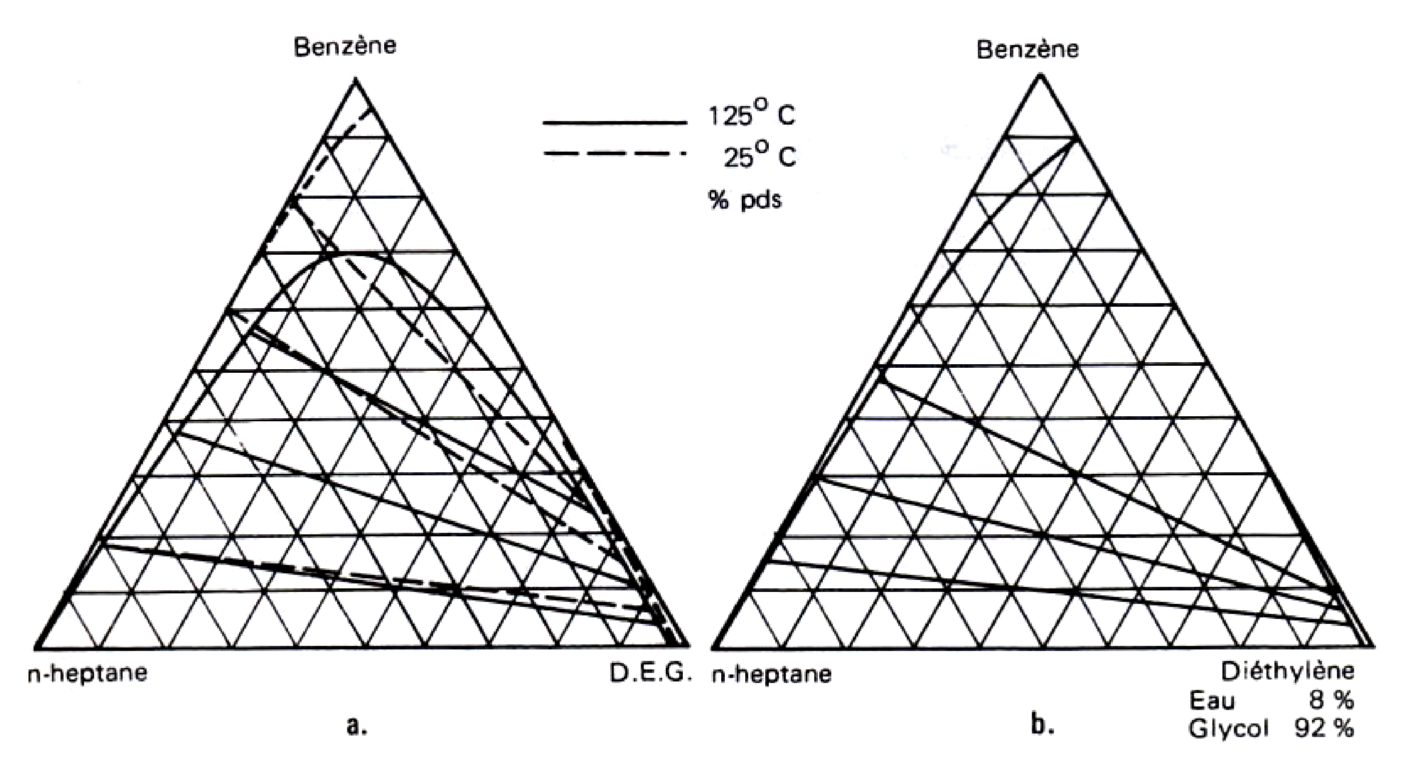


Fig. IV.4. Diagrammes d'équilibre benzène–n-heptane–diéthylèneglycol.

– Avoir une **densité aussi différente que possible** de celle de la charge et une viscosité faible. En effet, la production de l'extracteur augmente avec la différence de densité entre les phases et diminue avec la viscosité. La figure IV.4 a montre que le D.E.G. pourrait extraire les aromatiques à 25° C, mais comme sa viscosité est trop élevée, on doit opérer à 125° C.

– Avoir un **point d'ébullition suffisamment différent** de celui des aromatiques et une bonne stabilité thermique. En effet, la température d'ébullition du solvant et la quantité circulant déterminent les besoins en calories lors de la régénération de ce solvant. L'optimum est en général de 30 à 40° C au-dessus du point d'ébullition des aromatiques à récupérer.

– Etre **peu toxique,** sans action corrosive, liquide au stockage.

– Avoir un **prix faible.**

La plupart de ces caractéristiques doivent être examinées dans les conditions réelles d'emploi du solvant, de température en particulier qui influe sur le pouvoir solvant, la sélectivité, la zone d'immiscibilité, etc. (Fig. IV.4 a).

Comme il est difficile de trouver un agent d'extraction qui présente toutes ces qualités, on est obligé de corriger les imperfections du solvant ; pour ce faire, on peut intervenir sur les conditions de mise en œuvre, par exemple :

– Recycler une partie de l'extrait, ce qui permet d'augmenter la teneur de la charge totale en aromatiques et par suite la pureté du produit par relargage des paraffines (procédé Udex). Mais il est difficile par cette méthode d'atteindre économiquement le niveau de pureté commercial actuellement requis.

– D'effectuer un «back wash» ou **lavage en retour** qui permet d'accéder aux aromatiques purs dans le cas où le diagramme d'équilibre n'est pas ouvert. Cette opération consiste à recycler à l'extraction un excès de paraffines soit plus volatiles que celles de la charge (procédé au diméthylsulfoxyde, D.M.S.O.), soit les plus légères de la charge à condition qu'une distillation à effet extractif rende possible leur séparation et leur recyclage (procédés au sulfolane, à la N-méthylpyrrolidone (N.M.P.), etc.) ; elles déplacent au sein de l'extrait les faibles quantités de paraffines plus lourdes dissoutes, en particulier celles dont le point d'ébullition est proche de ceux des aromatiques. On obtient ainsi un mélange plus facile à séparer par distillation.

On peut aussi mélanger les solvants, ce qui permet parfois de modifier les propriétés moyennes de chacun d'eux pris isolément.

On peut ajouter de l'eau : la figure IV.4 b montre que l'addition de 8 % d'eau au diéthylèneglycol permet à 125° C d'ouvrir le diagramme d'équilibre.

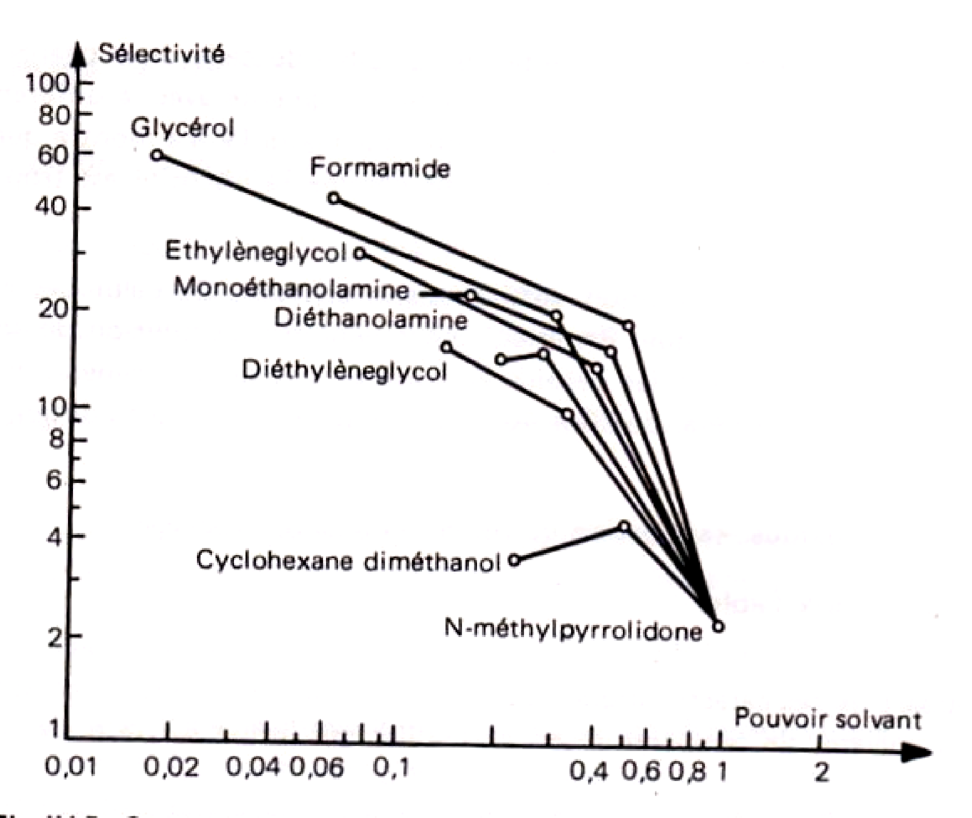


Fig. IV.5. Comportement de mélanges de solvants avec la N-méthylpyrrolidone.

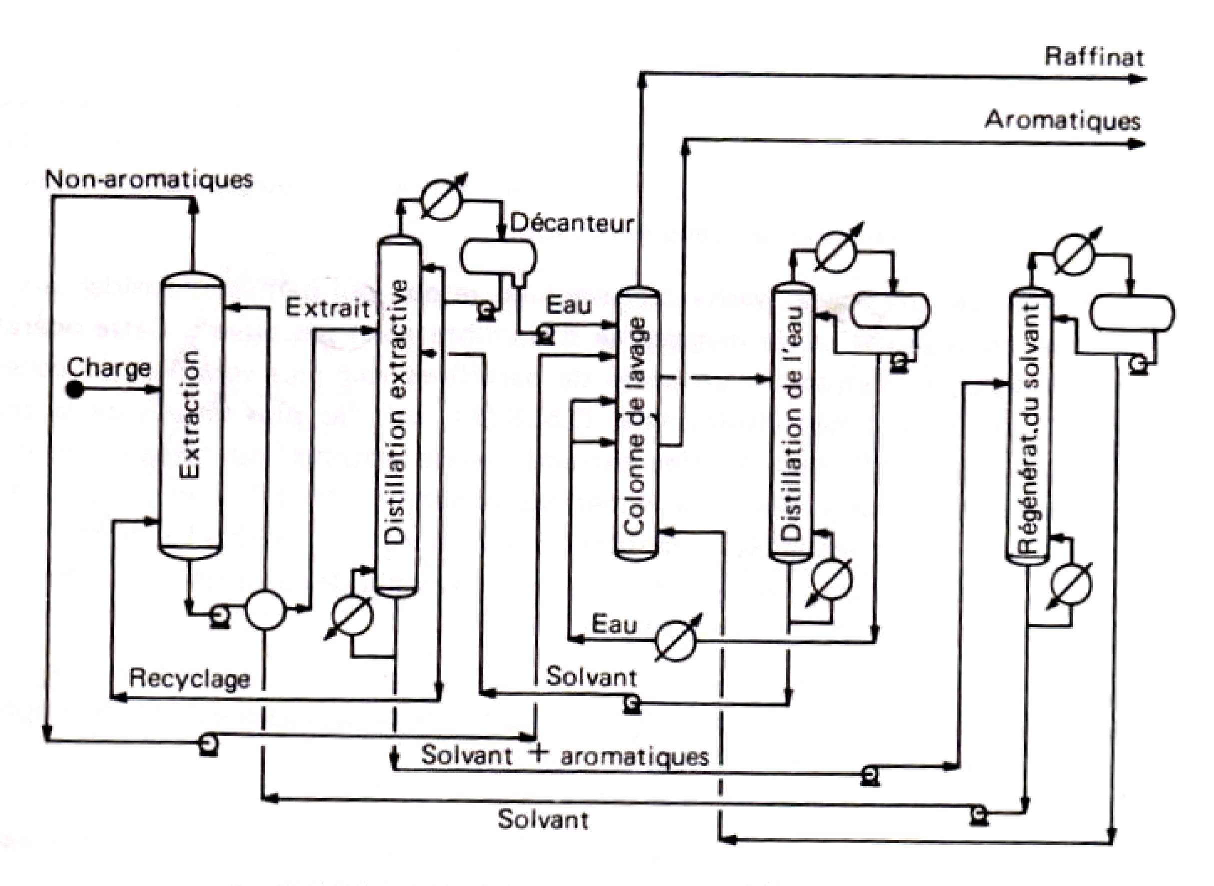


Fig. IV.6. Extraction des aromatiques. Schéma de principe.

La figure IV.5 indique par ailleurs que pour un système : mélange de deux solvants, benzène, n-heptane 70—20—10 en poids, dans les mêmes conditions d'emploi, la faible sélectivité de la N-méthylpyrrolidone peut être sensiblement améliorée moyennant une certaine diminution du pouvoir solvant par addition de formamide, d'éthylèneglycol, de glycérol ou de mono-éthanolamine. De ces quatre constituants, l'éthylèneglycol est celui qui présente le plus d'intérêt : le formamide est, en effet, trop instable thermiquement.

2. Le mode de fonctionnement de l'extraction liquide-liquide (Fig. IV.6).

Le solvant, seul ou en mélange, éventuellement additionné d'eau, est mis en contact à contre-courant avec la charge ; il entraîne les aromatiques. L'introduction d'un reflux permet d'éliminer la presque totalité des non-aromatiques.

La régénération du solvant s'effectue soit par distillation, soit par réextraction.

La distillation est, en général, réalisée en deux étapes : la première met à profit l'effet de distillation extractive, ce qui permet d'accroître la pureté des aromatiques, en utilisant comme reflux de «back wash» les paraffines qui sortent en tête (paraffines légères et benzène entraîné) ; la seconde assure la séparation du solvant par simple distillation et libère les aromatiques purs.

Le rendement dans les conditions opératoires choisies est toujours très élevé (tableau IV.4).

Dans certains cas (D.M.S.O.), on utilise à la place de la distillation extractive une seconde extraction à l'aide d'un solvant paraffinique que l'on régénère ensuite par distillation et qui est également utilisé comme «back wash».

L'extraction par solvant permet de traiter pratiquement toutes les variétés possibles de charge, y compris les plus riches en benzène, bien qu'il paraisse illogique d'en dissoudre la majeure partie pour en rejeter une faible portion. La présence d'une quantité notable d'oléfines (de l'ordre de 1 %) peut être tolérée par certains solvants tels que la N-méthylpyrrolidone et le diméthylsulfoxyde.

II.6.2. Les procédés d'extraction

II.6.2.1. Les premières applications industrielles

a) Le procédé Edeleanu

Ce procédé, développé à partir de 1910, utilise comme solvant l'**anhydride sulfureux** liquéfié. D'abord employée pour désaromatiser les kérosènes et gazoles, la technique

initiale a été modifiée pour obtenir des aromatiques purs ; en effet, l'examen des diagrammes d'équilibres montre qu'en théorie on ne peut obtenir les aromatiques à une pureté supérieure à 67 % à $-17{,}2^{o}$ C, à 73 % à -29° C en utilisant comme solvant de l'anhydride sulfureux ; mais grâce à un «back wash» de kérosène, il est possible d'obtenir des produits de pureté élevée avec de bons rendements qui atteignent 98 % pour le benzène et le toluène, 95 à 97 % pour les aromatiques en C_8.

b) Le procédé Udex (Universal-Dow Extraction)

La première version économique de l'extraction des aromatiques, disponible industriellement, a été le procédé Udex, développé par Dow et licencié par U.O.P. dès 1952. Par suite de la concurrence de nouvelles techniques, il a été depuis 1965 pratiquement abandonné ou ses installations réaménagées et leurs capacités de production accrues.

Il utilise comme solvant le **diéthylèneglycol** (F = $7{,}8^{o}$ C ; $E_{1,013} = 246^{o}$ C ; d_{20}^{20} = 1,12, viscosité à 20° C = 35,7 mPa.s, à 100° C = 2,5 mPa.s) ou un mélange de glycols (diéthylène et dipropylène glycols), auquel on ajoute pour des raisons de viscosité et d'ouverture de diagramme une certaine quantité d'eau (88 à 92 % de diéthylèneglycol et 8 à 12 % poids d'eau par exemple) ; de ce fait, le système a un pouvoir solvant relativement faible.

Le taux de solvant est de 6 à 8 en volume ; la température de l'extraction se situe entre 140 et 150° C ; la pression d'opération est de l'ordre de $0{,}9.10^{6}$ Pa abs., le taux de reflux de 1 à 1,5 en volume.

On obtient un extrait contenant 15 % environ d'aromatiques. Cet extrait subit une détente dont l'effluent léger est utilisé comme reflux à la colonne d'extraction ; l'effluent liquide est distillé. Les rendements atteignent 99 % pour le benzène, 97 à 98 % pour le toluène, 90 à 94 % pour les aromatiques en C_8 et 75 % pour les C_9.

II.6.2.2.2. Les techniques actuellement proposées

a) Les procédés avec régénération du solvant par distillation ou rebouillage

Les principales techniques de ce type et diverses caractéristiques des solvants qu'elles emploient sont rassemblées dans le tableau IV.4.

Les schémas de principe, à quelques variantes près, sont analogues. Ils comprennent les étapes suivantes :

— L'**extraction liquide-liquide des aromatiques** à contre-courant entre la charge et le solvant, à une température allant de 40 à 150° C selon l'agent employé. La pureté désirée est obtenue par un recyclage en fond d'extracteur de paraffines légères contenant une certaine fraction de benzène entraîné.

Tableau IV.4

Procédés d'extraction. Propriétés des solvants. Performances

Société	Procédé	Solvant		Propriétés physiques						Taux de solvant (1)	Rendement			
		Nom	Nomenclature	F (°C)	E1,013 (°C)	d_4^t	t (°C)	μ (mPa.s)	à t (°C)		B	T	X	C9
Shell-U.O.P.	–	Sulfolane + 0 à 5 % pds d'eau	$CH_2 - CH_2$ CH_2 CH_2 S O O	27,8	287	1,260 1,200	30 100	10,3 2,5	30 100	3 à 6	99 à 99,9	98 à 99,5	96 à 98	–
Arco	–	id.	id.	id.	id.	id.		id.		id.	id.			–
Lurgi	Arosolvan	N-méthylpyrrolidone + eau ou éthylène-glycol (40 % pds)	$CH_2 - CH_2$ CH_2 $C = O$ N CH_3	– 24,4	202	1,027 1,005	25 50	1,65 1,30	25 30	3,5 à 6	99,9	99,5	95	60
Union Carbide	Tétra	Tétraéthylèneglycol	$HO-(CH_2-CH_2O)_4-H$	– 6,2	328	1,130	20	60 1,8	20 150		99 à 100	98,5 à 99	94 à 96,5	65 à 96
Koppers	Aromex	N-formylmorpholine + 2 à 5 % pds d'eau	O CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 N $H - C = O$	20	244	1,150	15	8,13 2,45	20 70	4,5 à 6	99,8	99	96	–
Snam Progetti	Formex	id.	id.	id.	id.	id.		id.		5 à 6,5	100	99	95 à 98	–
Howe Baker	Aromex	Diglycolamine + 7 % pds d'eau	$NH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2OH$	– 9,4	221	1,060	20	31,8 8,5	20 50	4,5 à 6	100	99	97	76

(1) En poids par rapport à la charge.

– Un **enrichissement de l'extrait** en aromatiques par rebouillage ou distillation à effet extractif, à une température maximale de l'ordre de 150 à 200° C, avec production en tête des paraffines légères recyclées à l'extracteur.

– La **régénération du solvant** par distillation ou rebouillage et son recyclage.

– Le **lavage à l'eau** du raffinat et des aromatiques produits et la distillation des solutions aqueuses obtenues pour récupérer le solvant entraîné dans ces effluents.

Les équipements utilisés pour l'extraction elle-même peuvent par contre être de conceptions très différentes :

– Le **procédé Shell** emploie un extracteur dans lequel le contact entre la phase hydrocarbures et le solvant est obtenu de façon satisfaisante par agitation à l'aide de dispositifs solidaires d'un arbre central tournant. En outre, un certain nombre de chicanes s'oppose au cheminement continu de l'une et l'autre phase. Ce type d'extracteur est connu sous le nom de R.D.C. (Rotating Disk Contactor). Le diamètre maximal compatible avec un fonctionnement efficace de l'appareil est de l'ordre de 3 m. Dans le cas des aromatiques, l'extraction a lieu entre 50 et 100° C selon la nature de la charge, sous une pression de 0,3 à $0,4.10^6$ Pa abs.

– L'**Arosolvan de Lurgi** utilise une série de décanteurs (30) empilés les uns sur les autres dans une colonne (Fig. IV.7). Chaque élément comporte :

. Une zone de décantation munie de chicanes en acier inoxydable. A partir de l'effluent en provenance de l'étage supérieur, elle sépare une phase lourde et une phase légère entraînant une partie de phase lourde qui monte au niveau supérieur.

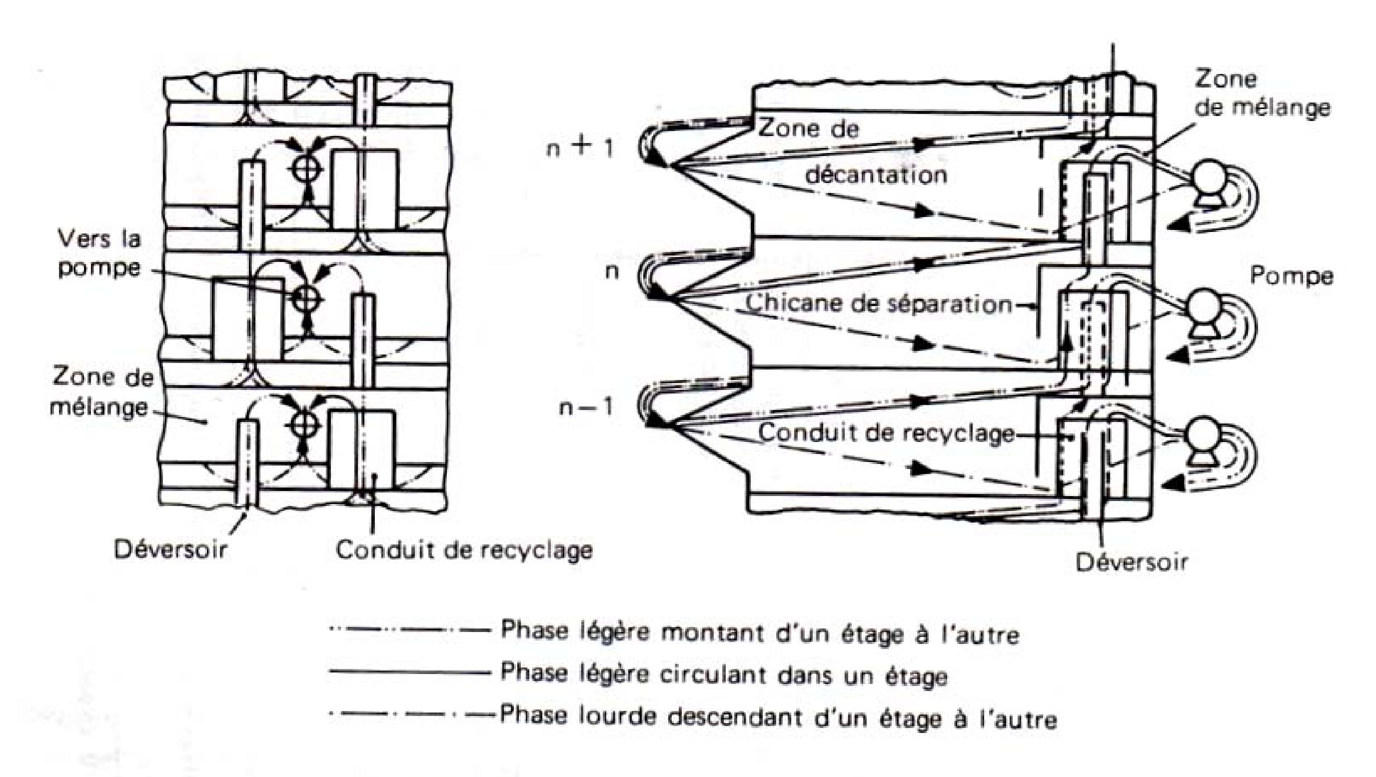


Fig. IV.7. Extraction des aromatiques. Procédé Lurgi.

. Une chicane de séparation des phases légère et lourde qui viennent de l'étage inférieur.

. Une zone de mélange dans laquelle on réalise le brassage de trois effluents : la phase légère séparée sur la chicane de l'élément situé deux étages au-dessous, la phase lourde décantée dans la zone des chicanes, la phase lourde séparée sur la chicane de l'élément considéré.

Une pompe reprend ce mélange et l'envoie à l'étage immédiatement inférieur dans la zone de décantation.

L'appareil comporte autant de pompes que de niveaux ; il est connu sous le nom d'extracteur Mehner et présente divers avantages, en particulier celui d'être utilisable à très grande capacité (jusqu'à 8–10 m de diamètre).

Dans le cas de l'extraction des aromatiques, il travaille à 60° C sous une pression voisine de la pression atmosphérique, avec un taux de «back wash» par rapport à la charge de l'ordre de 0,2 en mol.

b) Les procédés d'extraction avec régénération du solvant par réextraction

Il existe actuellement deux procédés industriels de ce type. Ils ont été développés par les sociétés suivantes :

– **L'I.F.P.**, qui présente une version nouvelle de sa technique et qui utilise comme solvant d'extraction des BTX le diméthylsulfoxyde (D.M.S.O.) :

$CH_3 - SO - CH_3$ $\qquad F = 18,4° C \qquad E_{1,013} = 189° C$

$d_4^{20} = 1,10 \qquad \mu$ (mPa.s) à 25° C = 1,99

additionné d'une quantité d'eau pouvant aller jusqu'à 9 %.

– **Snam Progetti** qui, dans son procédé **Formex** adapté à l'extraction des aromatiques les plus lourds (xylènes et C_9+), emploie la N–formylmorpholine également additionnée d'eau.

Le principe de fonctionnement du procédé I.F.P. (Fig. IV.8) est le suivant :

La charge est traitée à contre-courant avec du D.M.S.O. pur ou contenant de faibles quantités d'eau comme antisolvant, à une température d'environ 40° C (taux de solvant par rapport à la charge : 4 en poids). Le solvant dissout en même temps que les aromatiques une faible quantité d'hydrocarbures indésirables. Ces composés sont déplacés par un reflux de «back wash» (taux ≃ 0,15 poids par rapport à la charge), constitué en général d'une paraffine qui est par la suite facilement séparée par distillation. On peut choisir entre une fraction plus légère (butane, taux ≃ 0,35 poids par rapport à la

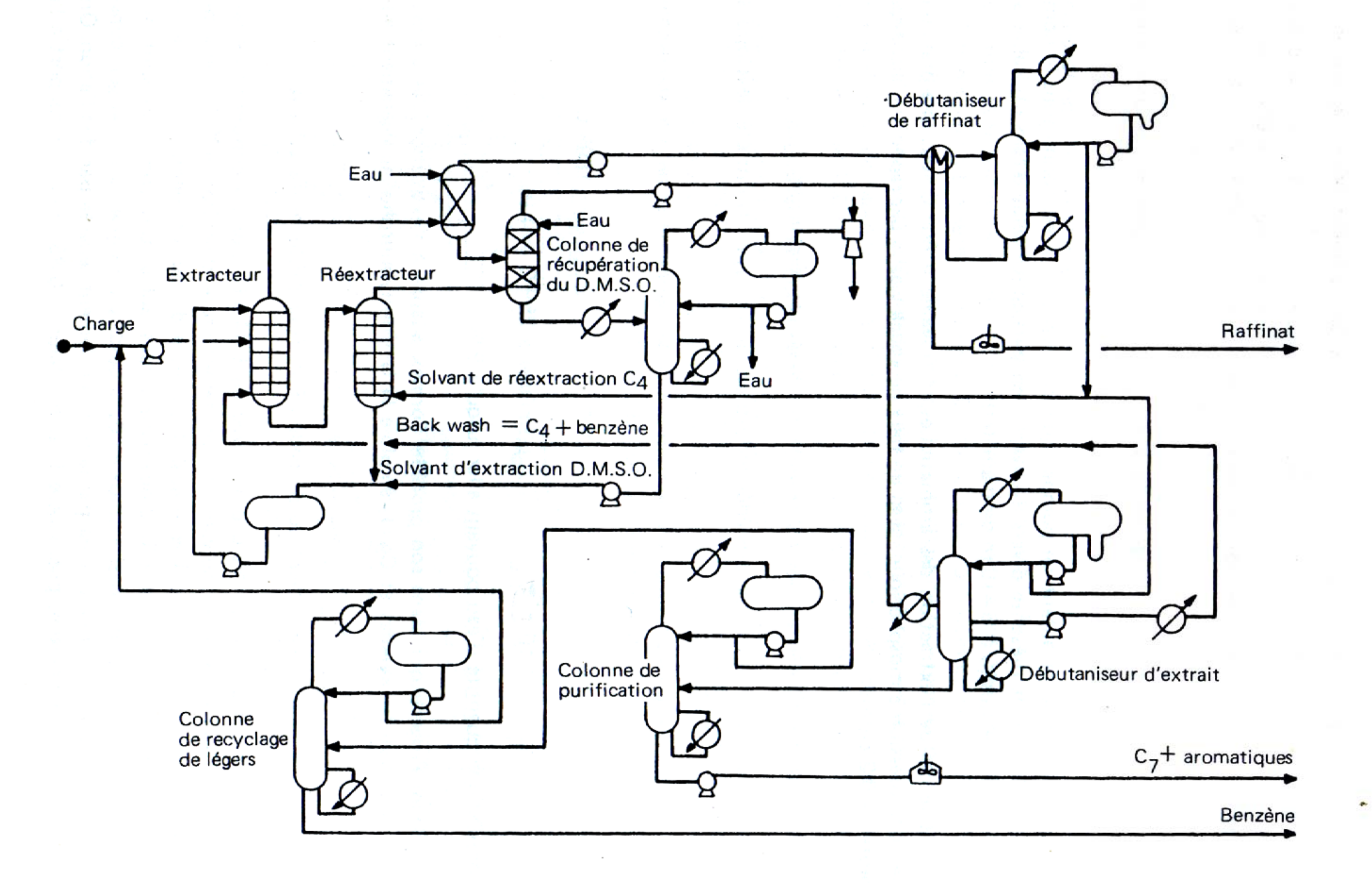


Fig. IV.8. Extraction des aromatiques. Procédé I.F.P.

charge) ou plus lourde (kérosène) que les produits à extraire. Ce reflux est envoyé en fond de l'extracteur ; il peut éventuellement contenir d'autres paraffines légères et un peu d'aromatiques selon sa provenance.

La quantité de solvant et la teneur en eau, ainsi que le taux de «back wash», dépendent de la composition de la charge, des rendements et de la pureté demandée.

Le solvant est régénéré dans une seconde colonne où les aromatiques sont réextraits par un hydrocarbure paraffinique, de préférence le même que celui du reflux, c'est-à-dire le butane, le plus souvent à une température d'environ 50° C et sous une pression suffisante pour que le butane ne passe pas en phase vapeur.

Les aromatiques sont ensuite récupérés par simple fractionnement de l'extrait paraffinique : alors que le solvant de réextraction est recyclé directement, ils subissent, avant leur séparation définitive, une distillation préalable, dont le distillat, constitué essentiellement de paraffines et de benzène, est retourné avec la charge à l'extraction initiale.

De faibles fractions de D.M.S.O. (1 % de la circulation) dissous dans les phases hydrocarbonées sont récupérées par lavage à l'eau, puis concentrées sous vide.

Le tableau IV.5 fournit un exemple de résultats obtenus par le procédé au D.M.S.O. sur une essence de pyrolyse hydrogénée.

Tableau IV.5

**Performances du procédé I.F.P. d'extraction au D.M.S.O.
sur une essence de pyrolyse hydrogénée**

	Charge	Raffinat	Extrait	Rendement (% pds)
Benzène	34,0	0,2	33,8	99,5
Toluène	19,0	0,2	18,8	99
Xylènes	17,0	0,8	16,2	95
Non-aromatiques	30,0	30,0	–	–
Total	100	31,2	68,8	

Pureté du benzène : température de cristallisation 5,5° C
Teneur en soufre : 1 ppm
Autres aromatiques : 100 ppm
Non-aromatiques : 1 000 ppm.

Tableau IV.6 a

Extraction des aromatiques. Données économiques
Capacité de production : 200 000 t/a d'aromatiques extraits
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Société	U.O.P.-Dow	Shell-U.O.P.	Lurgi	I.F.P.
Procédé	Udex	Sulfolane (1)	Arosolvan (1)	D.M.S.O. (1)
Investissements en limites des unités (10^6 FF) (2)	65	50	48	52
Charges initiales de solvant et divers (10^6 FF)	4,0	2,6	2,5	3,2
Consommations par tonne d'aromatiques extraits :				
Matières premières — Charge (t)	2,00	1,65	1,45	1,45
Sous-produits — Raffinat (t)	1,00	0,65	0,45	0,45
Utilités :				
Vapeur (t)	1,5	0,8	0,9	1,0
Electricité (kWh)	30	11	18	8
Eau de refroidissement (m^3)	40	35	3	17
Solvant et produits chimiques (FF)	5,0	3,0	0,8	1,2
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	2	2	2	2

(1) Nouvelles versions.
(2) Les investissements ne comprennent pas le fractionnement BTX (voir tableau IV.1).

Tableau IV.6 b

Composition de la charge (a) et taux de récupération (b) (% pds)

Procédé	Udex		Sulfolane		Arosolvan		D.M.S.O.	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Benzène	7,5	99+	6,5	99,8	34,0	99,8	34,0	99,5
Toluène	21,2	98	23,7	99,0	19,0	99,0	19,0	99,0
C_8 aromatiques	20,0	94	33,5	95,0	17,0	96,0	17,0	95,0
C_9+ aromatiques	0,9	75	0,1	60,0	0,2	70,0	0,2	–
Non-aromatiques	50,4		36,2		29,8		29,8	
Total	100,0		100,0		100,0		100,0	

Le procédé Formex, adapté au traitement des coupes aromatiques plus lourdes, opère également avec du butane comme agent de réextraction et un taux de récupération qui, pour les xylènes, atteint 98 %.

Remarque : Divers autres procédés ont donné lieu également à des développements. Ce sont par exemple les techniques Carmex de Onia et Erap, Mofex de Leuna, Simex de Marathon, etc.

II.6.3. Données économiques

Les tableaux IV.6 a et b rassemblent un certain nombre d'informations économiques sur les principaux procédés d'extraction au solvant actuellement industrialisés.

III. LE TRAITEMENT DE LA COUPE C_8 AROMATIQUE

Le reformage catalytique ou l'aromizing et les techniques de séparation qui leur sont associées (extraction au solvant ou distillation extractive et distillations classiques) fournissent le benzène et le toluène purs ainsi qu'une coupe C_8 aromatique contenant o-xylène, m-xylène, p-xylène, éthylbenzène et également une coupe C_9+.

III.1. CARACTERISTIQUES DE LA COUPE C_8 AROMATIQUE

La séparation et la purification des divers constituants de cette coupe soulèvent un certain nombre de difficultés que fait apparaître immédiatement l'examen des propriétés physiques de ces composés (tableau IV.7).

Tableau IV.7

Propriétés physiques des C_8 aromatiques

Isomère	Température normale d'ébullition (° C)	Température de fusion (° C)	d_4^{20}
Ethylbenzène	136,2	– 95	0,8670
p-xylène	138,3	+ 13,3	0,8611
m-xylène	139,1	– 47,9	0,8642
o-xylène	144,4	– 25,2	0,8802

On constate qu'il n'est pas possible de séparer par distillation le m-xylène et le p-xylène dont les points d'ébullition ne diffèrent que de 0,8° C.

Par contre, ce mode de séparation peut s'appliquer pour isoler l'o-xylène et l'éthylbenzène, encore s'agit-il alors d'effectuer des superfractionnements.

D'autre part, la température de fusion du p-xylène est nettement supérieure à celle des autres C_8 ; c'est la raison pour laquelle il a tout d'abord été fait appel à la cristallisation pour récupérer le p-xylène du mélange, débarrassé ou non de l'éthylbenzène et de l'o-xylène.

III.2. LA SEPARATION DE L'ETHYLBENZENE ET DE L'O-XYLENE

III.2.1. La production d'éthylbenzène par superfractionnement

Cette technique a été exploitée industriellement pour la première fois par Cosden en 1957. De nombreuses variantes ont été commercialisées depuis.

III.2.1.1. Le principe

La faible volatilité relative du système éthylbenzène-xylènes nécessite d'effectuer un superfractionnement sur la coupe C_8 aromatique, c'est-à-dire d'opérer avec un nombre de plateaux élevé et un taux de reflux important.

Le taux de récupération de l'éthylbenzène est en général de plus de 95 % et sa pureté supérieure à 99,8 %. La qualité du produit obtenu conditionne en effet celle de son dérivé, le styrène monomère, et l'aptitude de celui-ci à la polymérisation ; elle est fonction de la présence de toluène ou d'autres aromatiques dans la charge, dont la teneur ne doit pas en général dépasser 0,3 %. Le calcul d'un tel fractionnement ne peut se faire commodément que sur ordinateur ; le nombre de plateaux théoriques atteint 330 pour un taux de récupération de 95 % ; comme l'efficacité de ces plateaux est voisine de 85 %, il faut utiliser environ 390 plateaux réels avec des taux de reflux atteignant 80 à 90.

III.2.1.2. Les réalisations industrielles

Les différences entre les divers procédés sont essentiellement d'ordre technologique.

Dans la version initiale de **Cosden**, on utilise un ensemble de trois colonnes de 62 m chacune et qui, pour une capacité de production de 22 700 t/a, ont un diamètre de 4,6 m.

Les deux variantes les plus récentes sont celles de :

– **Fluor,** avec deux colonnes seulement de 87 m de haut, pour un nombre total de plateaux réels de 340 et de 6,1 m de diamètre pour une capacité de 45 400 t/a.

– **Union Carbide,** qui revendique la possibilité d'obtenir de l'éthylbenzène à 99,8 % avec un taux de récupération de 95,4 % à partir d'une charge à 36,4 % de l'éthylbenzène. Le taux de reflux est de 55, le nombre de plateaux réels de 410. L'amélioration technologique porte sur la configuration des plateaux (plateaux perforés) qui peuvent n'être distants que de 0,28 m. Ceci conduit à deux colonnes de 60 m de haut et de 6,2 m de diamètre pour une production de 72 000 t/a.

Les conditions opératoires en tête et en fond sont les suivantes : température : 163 et 204° C, pression : ≃ 0,2 et ≃ $0{,}4.10^6$ Pa abs. L'alimentation se fait au niveau du plateau 100 (Fig. IV.9).

Fig. IV.9. Séparation de l'éthylbenzène par distillation. Procédé Union Carbide.

Remarque : Le superfractionnement est une opération coûteuse. Aussi, par analogie avec les développements déjà effectués dans le domaine de la purification des paraffines, des oléfines et du p-xylène, la société U.O.P. présente une variante de la technique de Sorbex pour récupérer l'éthylbenzène contenu dans une coupe C_8 par adsorption sur tamis moléculaire.

III.2.2. La production de l'o-xylène par distillation

La séparation de l'o-xylène est plus aisée que celle de l'éthylbenzène ; elle est cependant réalisée par superfractionnement de la coupe C_8 dans une colonne comportant entre 80 et 150 plateaux et opérant avec des taux de reflux de 7 à 15 ; ces valeurs sont fonction de la récupération désirée, généralement comprise entre 50 et 98 % et de la teneur en impureté C_8 qui est de l'ordre de 1 à 5 %.

L'o-xylène étant obtenu en fond, une seconde distillation est nécessaire pour éliminer les C_9^+ aromatiques également entraînés et obtenir un produit répondant aux spécifications commerciales. Elle s'effectue dans des conditions beaucoup moins sévères : 40 à 60 plateaux, taux de reflux de 1 à 2, selon la teneur en composés lourds (1 à 3 %) et la pureté demandée par rapport à ces constituants (99 à 99,9 %).

III.2.3. Données économiques

La construction d'unités de très grandes capacités (300 000 t/a) d'alkylation du benzène par l'éthylène constitue une concurrence sévère pour le superfractionnement de l'éthylbenzène contenu dans les reformats. C'est pourquoi on préfère souvent éviter cette séparation lorsque les installations comportent un procédé d'isomérisation capable de valoriser ce constituant en xylènes. Cependant, on peut déterminer un seuil de capacité économique à partir duquel la distillation devient rentable et qui est d'autant plus bas que le coût de la matière première est élevé : il se situe actuellement aux environs de 30 000 t/a.

Le tableau IV.8 réunit divers éléments économiques sur les séparations de l'éthylbenzène et de l'o-xylène.

Tableau IV.8

Production d'éthylbenzène et d'o-xylène. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

	Ethylbenzène	o-xylène	
		Splitter	Purification
Capacité (t/a)			
Charge	325 000	422 500	22 500
Distillat	50 000	400 000	20 000
Soutirage	275 000	22 500	2 500
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	105	25	8
Consommations par tonne de distillat			
Utilités :			
Electricité (kWh)	165	6	10
Combustible (10^6 kJ)	40	1,5	2
Eau de refroidissement (m^3)	15	3	5
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	1	0,5	

III.3. LA SEPARATION DU p-XYLENE

Industriellement, le p-xylène est obtenu soit par **cristallisation**, soit par **adsorption**.

III.3.1. La cristallisation

Elle a été pendant longtemps la seule technique industrielle employée pour séparer le p-xylène de ses isomères.

III.3.1.1. Le principe

Le p-xylène peut être obtenu à un haut degré de pureté par cristallisation à partir d'une coupe C_8 aromatique ; celle-ci contient outre le p-xylène, de l'o-xylène et de l'éthylbenzène qui, selon l'agencement et la nature des diverses étapes du traitement, sont présents soit à l'état d'impuretés lorsque ces constituants ont été préalablement séparés, soit en quantités notables dans le cas contraire, ou lorsque leur récupération est partielle.

La température de cristallisation dépend de la composition du mélange à traiter ; en effet, le diagramme de refroidissement montre qu'il existe un eutectique entre le p-xylène et chacun des autres composants du mélange.

Dans le cas du système binaire m,p-xylènes, l'eutectique (E) contient 13 % de p-xylène et fond à – 52° C (Fig. IV.10). Il sépare deux courbes de liquidus : ME en équilibre avec le m-xylène solide, PE en équilibre avec le p-xylène solide. Pourvu que le mélange initial contienne plus de 13 % de p-xylène, on obtient donc par refroidissement à – 52° C des cristaux de p-xylène pur, et une liqueur mère dont la composition est celle de l'eutectique.

Mais on constate aussi que :

- L'existence de l'eutectique conduit à un taux de récupération limité.
- Cette récupération fait appel à des échanges de chaleur à basse température.

Dans la pratique, la présence des autres aromatiques affecte d'une manière sensible le diagramme solide-liquide du mélange, mais en première approximation seule la forme du liquidus ME est modifiée. En effet, ainsi que le montrent les courbes de solubilité des différents isomères dans la solution de C_8 aromatiques, considérée comme idéale (Fig. IV.11), le p-xylène est le constituant qui cristallise le premier lorsque la température s'abaisse.

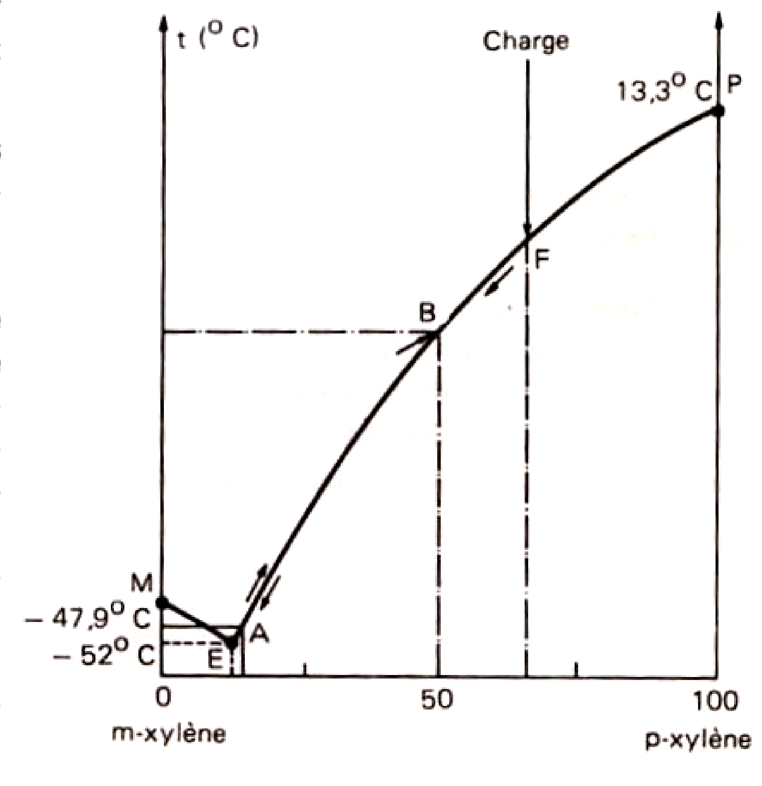


Fig. IV.10. Equilibre liquide-solide m-xylène–p-xylène.

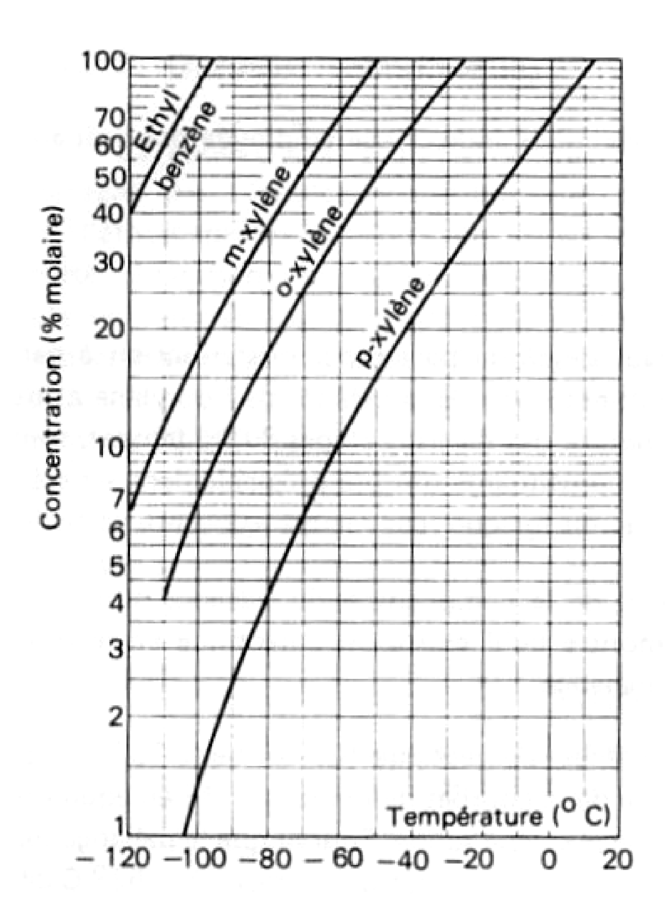
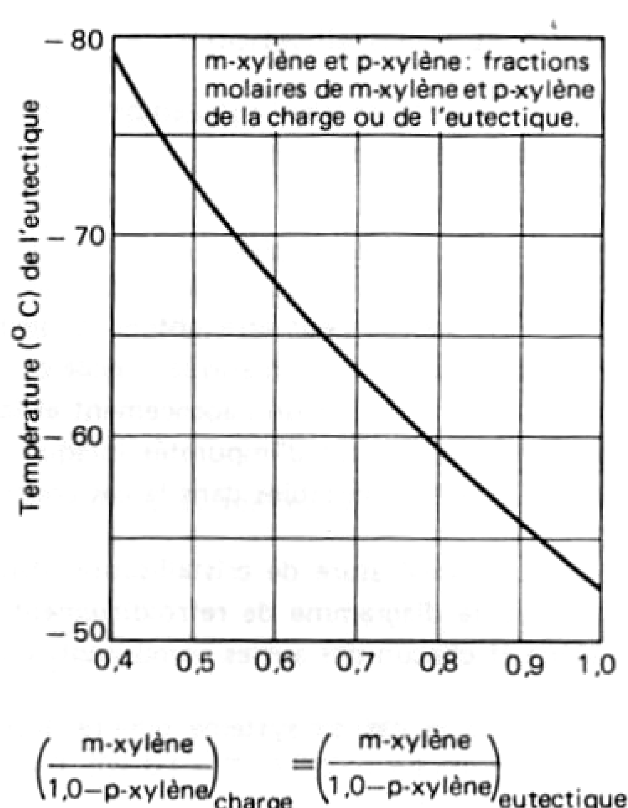


Fig. IV.11. Relations solubilité-température des C_8 aromatiques.



$$\left(\frac{\text{m-xylène}}{1{,}0-\text{p-xylène}}\right)_{\text{charge}} = \left(\frac{\text{m-xylène}}{1{,}0-\text{p-xylène}}\right)_{\text{eutectique}}$$

Fig. IV.12. Température de l'eutectique selon la composition de la charge (supposée réduite aux seuls m- et p-xylènes).

D'une manière générale, si la quantité d'o-xylène et d'éthylbenzène présents dans la charge croît, la température de formation de l'eutectique m,p-xylènes diminue, mais également sa teneur en p-xylène ; en conséquence, le taux de récupération se trouve amélioré.

Pour calculer rapidement la température de l'eutectique et sa composition, pour une charge donnée, on peut donc se limiter à l'étude du mélange binaire m,p-xylènes.

Pour ce faire, on se reporte aux figures IV.11 et IV.12, en déterminant successivement la température cherchée à partir des concentrations initiales en m- et p-xylènes, puis en fonction de la valeur trouvée, le taux de récupération du p-xylène. Le cas échéant, il est possible de corriger les résultats en tenant compte de la formation des autres eutectiques binaires ou ternaires.

III.3.1.2. Les procédés

D'une manière générale (Fig. IV.10), les techniques de cristallisation du p-xylène consistent à refroidir la charge (F) à une température légèrement supérieure à celle de l'eutectique (A).

On sépare les cristaux par centrifugation ou filtration. Théoriquement purs, ils sont en réalité mouillés par la liqueur mère qui est une solution riche en m-xylène. Afin de

purifier ce p-xylène impur, on le fond à nouveau et on le refroidit à un niveau de température intermédiaire entre celles de l'eutectique initial et de la charge (B) **(– 20 à – 30° C).**

Les cristaux séparés sont alors mouillés par une solution riche en p-xylène et leur pureté est de l'ordre de 99 % et plus. Pour atteindre les spécifications commerciales (minimum 99,5 %), des traitements d'appoint sont parfois nécessaires. La liqueur mère obtenue dans cette seconde étape est recyclée à la première cristallisation.

Diverses méthodes ont été mises en œuvre pour améliorer l'efficacité de l'opération, en particulier pour faciliter la croissance des cristaux et leur séparation, et pour utiliser au mieux les frigories. Elles se différencient par :

a) L'agencement des étapes (séchage, prétraitement, cristallisations et séparations en série, purification complémentaire, cycles de froid, recyclages, etc.).

b) La manière d'amener les frigories (détente d'un gaz liquéfié dans le milieu à cristalliser, contacts directs ou indirects, etc.).

c) La nature, la conception et les conditions d'emploi des appareillages (absorbeur, cristalliseurs, échangeurs, centrifugeuses, fondeurs, etc.).

d) La récupération des calories : recyclage des divers fluides.

Les premières installations commerciales ont été réalisées sur des techniques développées par **Oronite** (à présent **Chevron**) et **Humble-Oil.** Par la suite, les procédés les plus connus ont été ceux de **Chevron, Phillips** dont la commercialisation est actuellement arrêtée, **Amoco, Esso,** connu sous le nom d'Isofining, et **Antar/H.R.I.** Les plus récemment proposés le sont par **Krupp, Maruzen** et **Arco.**

Parmi les techniques les plus anciennes, on peut apporter quelques détails sur le procédé **Phillips** dont l'originalité repose sur l'utilisation dans la phase finale d'un cristalliseur–purifieur à pulsation verticale (Fig. IV.13).

Dans une première étape, le mélange de xylènes (contenant par exemple 26 % de p-xylène) est d'abord débarrassé des traces d'eau, puis refroidi à – 16° C et enfin introduit dans un échangeur racleur, où circule de l'éthane liquide et dans lequel se produit la cristallisation ; l'effluent sort à – 53° C. Cristaux et liqueur mère sont séparés dans un filtre rotatif. La liqueur mère sert à prérefroidir la charge.

Dans une seconde étape, la fraction solide (à 65–68 % environ de p-xylène) est fondue à nouveau et recristallisée à – 18° C. Après filtration, on recycle la nouvelle liqueur mère à la première cristallisation. Dans une phase terminale, on effectue une purification complémentaire dans une colonne pulsée qui permet de réaliser un lavage à contre-courant de solide par le produit fondu.

Parmi les procédés les plus récents, on peut examiner les schémas proposés par **Arco.**

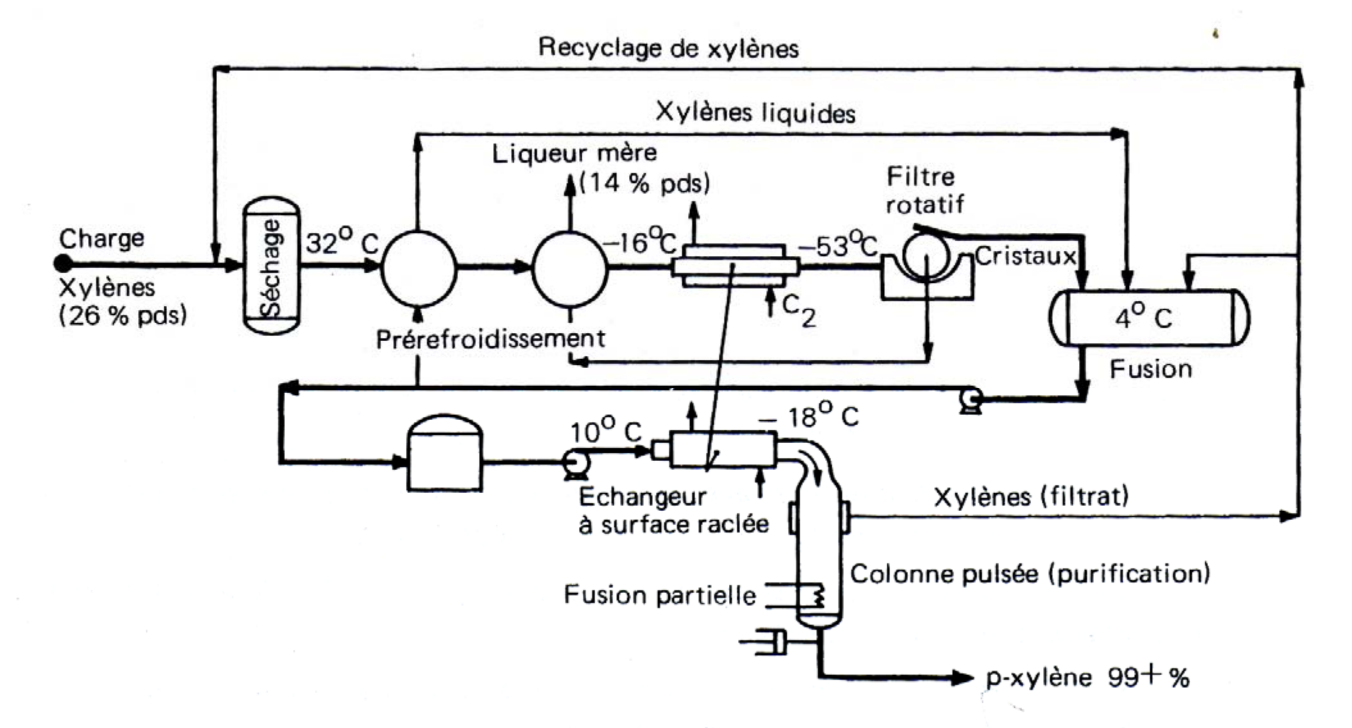


Fig. IV.13. Cristallisation du p-xylène. Procédé Phillips.

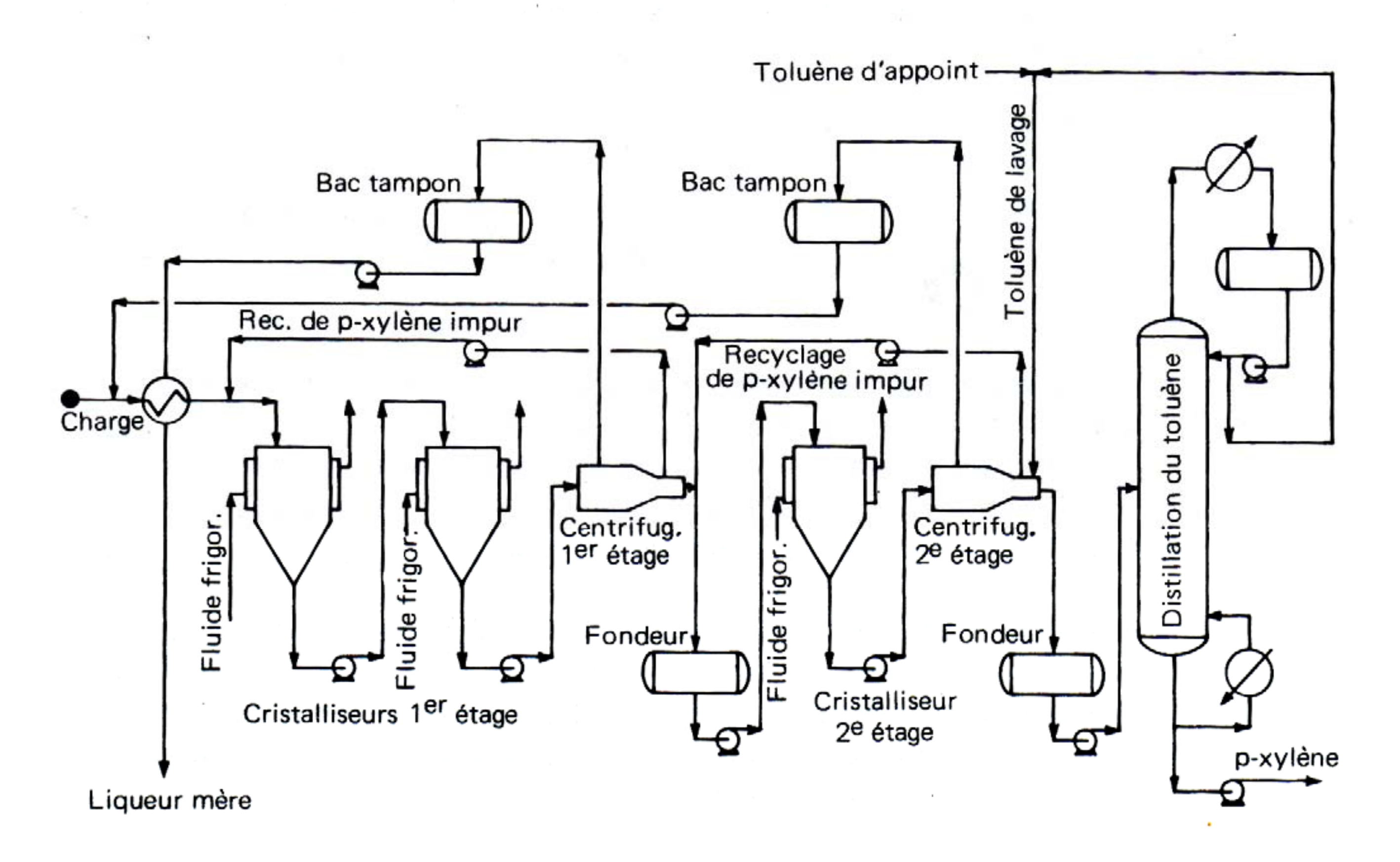


Fig. IV.14. Séparation du p-xylène par cristallisation. Procédé Arco en 2 étapes.

Dans sa version classique (Fig. IV.14), le procédé Arco comporte les étapes suivantes :

– Séchage de la charge.

– Prérefroidissement par contact direct avec la liqueur mère issue des séparations ultérieures et passage dans une série de deux cristalliseurs opérant respectivement à – 40, – 50° C et – 55, – 70° C, selon la composition de la coupe à traiter.

– Séparation par centrifugation continue de cristaux de p-xylène, dont la pureté est de 85 à 90 %, de fines recyclées à l'alimentation et d'une liqueur mère utilisée au prérefroidissement.

– Fusion à la vapeur du p-xylème impur et recristallisation entre – 20 et 0° C dans un seul appareil, par vaporisation de propane liquide.

– Centrifugation finale redonnant une liqueur mère, des fines et un gâteau lavé au moyen de toluène afin de déplacer la liqueur mère de mouillage.

– Récupération par distillation du toluène fixé sur le solide et entraîné avec les fines avant de les recycler.

Ce traitement de lavage constitue l'originalité du procédé Arco. Il permet de mieux contrôler la pureté du produit (99,0 à 99,8 %) et surtout de réduire les dépenses d'investissements et de fonctionnement en diminuant de 2/3 le volant des recirculations.

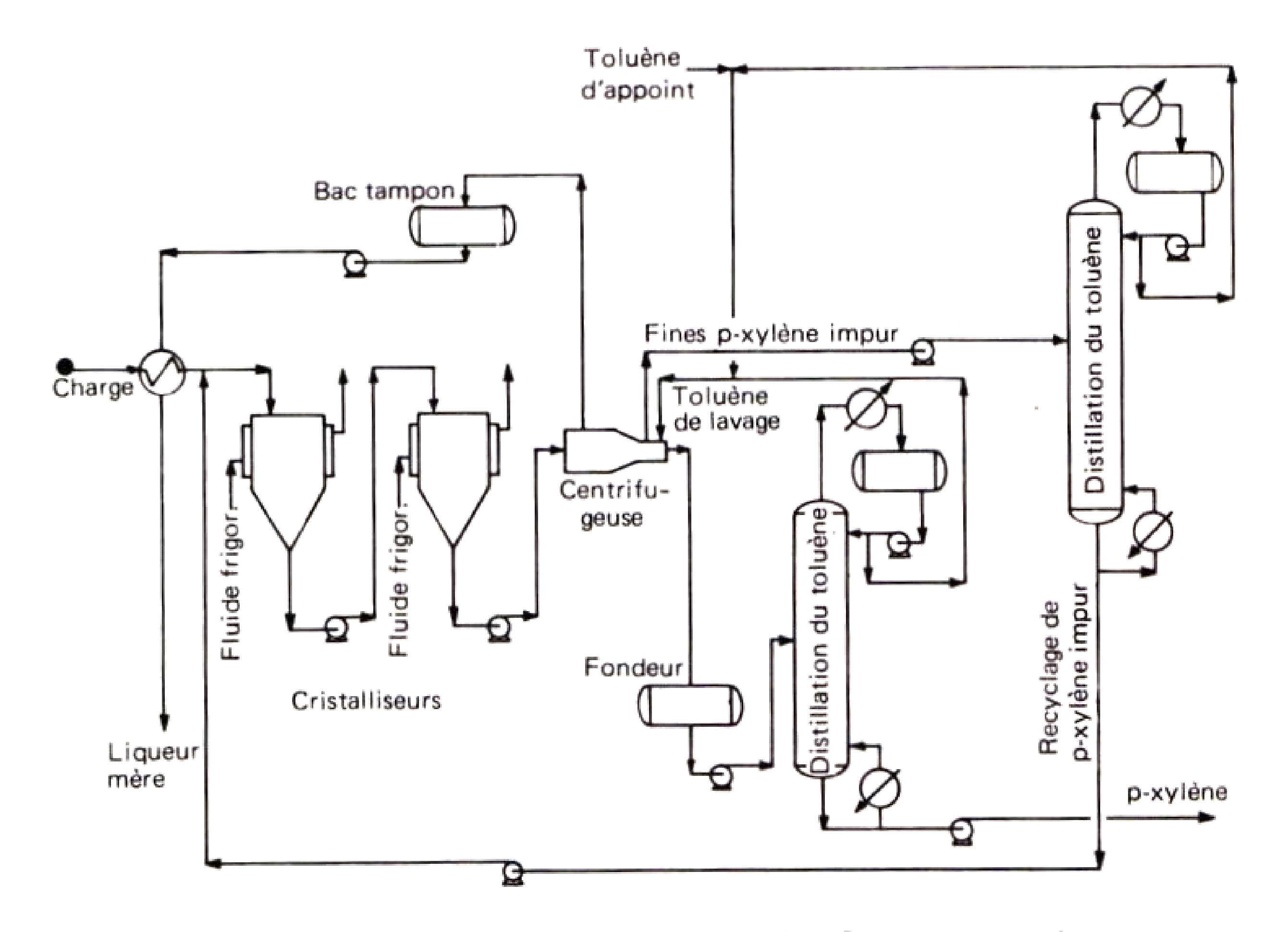


Fig. IV.15. Séparation du p-xylène par cristallisation. Procédé Arco en 1 étape.

Dans sa version améliorée (Fig. IV.15), cette technique ne comporte plus qu'une seule étape de cristallisation et une seule de centrifugation, mais nécessite une optimisation du type de centrifugeuse employée et des conditions de lavage du gâteau par le toluène.

III.3.2. L'adsorption sélective sur solide

La séparation du p-xylène par adsorption sur tamis moléculaire tend à remplacer de plus en plus la cristallisation. Parmi les divers avantages qu'elle offre, elle conduit en effet à des taux de récupération nettement plus élevés. En outre, associée à une isomérisation, elle permet d'en réduire la capacité de traitement d'environ 40 % pour une production de p-xylène identique.

III.3.2.1. Le principe

Comme en séparation chromatographique, il s'agit de retenir préférentiellement sur un solide le p-xylène contenu dans une coupe C_8 aromatique et de le recupérer ensuite après l'avoir déplacé au moyen d'un éluant.

Pour ce faire, on utilise des zéolithes du type X ou Y de préférence ($0{,}9 \pm 0{,}2\ Na_2O$; Al_2O_3 ; $w\ SiO_2$; $y\ H_2O$ avec $3 < w < 9$ et $y < 8$), dont les ions sodium ont été substitués par des métaux, seuls ou en paires, appartenant aux groupes des alcalins, alcalino-terreux, terres rares, etc., et plus particulièrement par des ions baryum et potassium.

La séparation repose sur la formation de complexes d'association en présence des métaux de substitution qui, en couples, présentent dans leur activité un phénomène de synergie.

D'une manière générale, les principaux paramètres qui caractérisent l'adsorbant sont les suivants :

— Les **sélectivités relatives**, définies par des relations telles que :

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B}$$

où Y_A, Y_B et X_A, X_B sont les teneurs en produits A et B des phases adsorbée et fluide.

— Le **pouvoir adsorbant.** Il croît dans une certaine mesure avec la température, mais est surtout fonction des concentrations des divers constituants du milieu.

— Le **volume poreux.**

— La **vitesse d'adsorption.** Elle est d'autant plus grande que la température s'élève et que les dimensions des éléments de tamis sont faibles ; mais alors la perte de charge globale dans le lit de tamis augmente.

– Les **caractéristiques physiques** : densité de remplissage, résistance mécanique, courbe de distribution des dimensions des particules de solide, forme, stabilité thermique, etc.

– Les **caractéristiques chimiques** : structure, stabilité, etc.

Pour réaliser la désorption du p-xylène, on peut avoir recours soit à une élévation de température, soit à une baisse de pression, soit enfin employer un désorbant. On fait appel dans ce cas soit à un hydrocarbure aromatique de point d'ébullition inférieur à celui de la charge, comme le toluène aisément récupérable par distillation, soit au contraire à un hydrocarbure plus lourd tel que les triméthylbenzènes, les diéthyl et triéthylbenzènes ; l'intérêt est d'éviter alors l'élimination préalable des composés non aromatiques de la charge.

III.3.2.2. Les procédés

Sur le plan industriel, il existe actuellement deux technologies principales, utilisant l'adsorption, commercialisées par :

– **U.O.P.** sous le nom de **Parex.**

– **Toray** sous le nom d'**Aromax.**

1. Procédé Parex de U.O.P.

Le procédé industrialisé par U.O.P. pour récupérer le p-xylène est une des variantes de la technologie Sorbex de séparation d'un constituant ou d'un ensemble de constituants d'un mélange par adsorption sélective sur un solide.

Il s'agit de réaliser, en un dispositif fonctionnant en continu, un pseudo-contre-courant entre un milieu liquide maintenu à une température parfaitement contrôlée de l'ordre de **120 à 175° C** dans le cas du p-xylène, qui descend dans une colonne dont le diamètre est le plus souvent compris entre 0,8 et 5,5 m, et l'adsorbant réparti en plusieurs sections, en général au nombre de 12 au plus, afin de limiter les pertes de charge. Pour approcher un état plus poussé de continuité en augmentant le nombre de ces étages, on préfère mettre ensuite deux colonnes en série.

Entre chacun des lits fixes de tamis, on dispose de points de raccords de tuyauteries. Ils permettent, selon le moment, l'injection de fluides ou le soutirage d'effluents et, pour ce faire, sont munis de systèmes distributeurs assurant soit une dispersion, soit une collecte uniformes sur toute la section de solide de la colonne.

Le déplacement fictif du tamis vers le haut est simulé au moyen d'une vanne rotative qui provoque le changement graduel des points d'injections et de soutirages.

Dans un schéma simple, cette vanne comporte 16 sorties qui mettent successivement en contact chacun des 12 étages de zéolithe tantôt avec la charge fraîche de coupe C_8, tantôt avec l'éluant et avec les étapes de traitement de l'extrait riche en p-xylène et du

raffinat contenant les autres aromatiques. Une pompe de reprise en bas de colonne réinjecte le fluide qui en sort au sommet et assure ainsi la continuité du contre-courant liquide.

Toutes ces opérations doivent être rigoureusement contrôlées et programmées.

A un instant donné, compte tenu des niveaux d'injections et de soutirages choisis, il est possible de schématiser les courbes de répartition des divers composés adsorbés sur le tamis : p-xylène (A), autres C_8 (B) et diluant (D), et de distinguer sur la hauteur de la colonne quatre zones. A l'aide de l'exemple de la figure IV.16, on peut ainsi interpréter l'opération de la façon suivante :

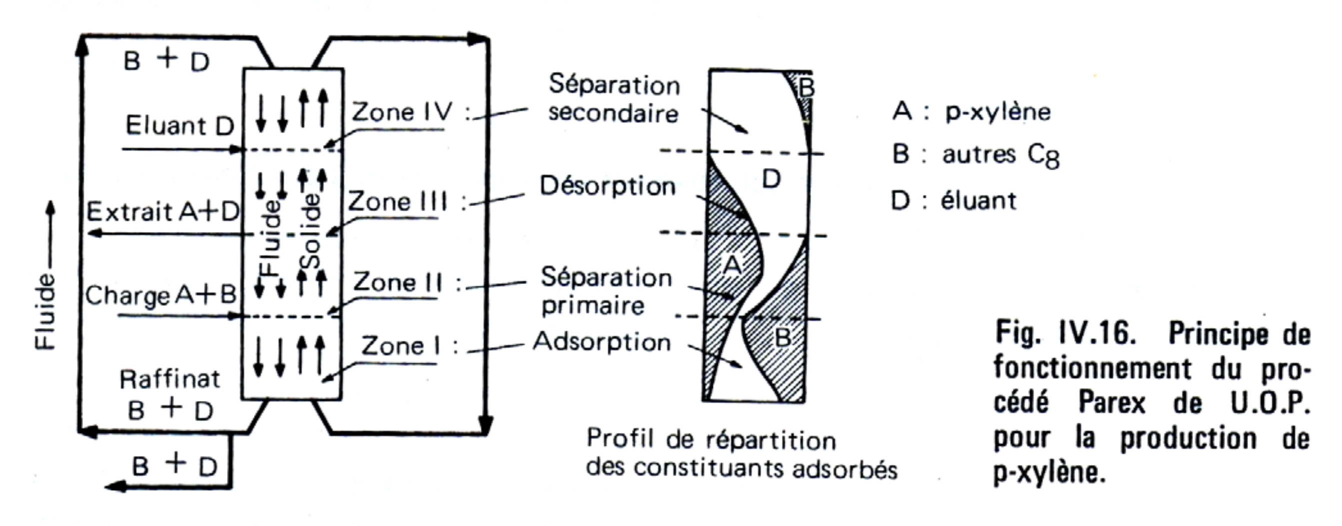


Fig. IV.16. Principe de fonctionnement du procédé Parex de U.O.P. pour la production de p-xylène.

— Zone I ou **zone d'adsorption,** limitée par les points de soutirage du raffinat B + D et d'injection de la charge A + B. Dans cette section pénètre du solide sur lequel sont adsorbés surtout D et un peu B. Au fur et à mesure qu'il monte, le tamis s'enrichit en A, qui remplace principalement D. Corrélativement au cours de sa descente, le fluide s'appauvrit en A.

— Zone II ou **zone de séparation primaire,** limitée par les points d'injection de la charge A + B et de soutirage de l'extrait A + D. Au cours de sa progression, le solide, qui contient A, B et D, rencontre un fluide de plus en plus riche en éluant. B est alors déplacé jusqu'à complète disparition.

— Zone III ou **zone de désorption,** limitée par les points de soutirage de l'extrait A + D et d'injection du diluant D. Le tamis sur lequel sont adsorbés A et D rencontre du diluant D qui déplace A totalement.

— Zone IV ou **zone de séparation secondaire,** limitée par les points d'injection de D et de soutirage du raffinat B + D en bas de colonne, repris par la pompe de circulation vers le haut de l'adsorbeur. Le solide rencontre un mélange B + D de plus en plus riche en B, ce qui rend D disponible pour déplacer A.

Pour séparer l'éluant contenu dans l'extrait et le raffinat, il suffit d'opérer par distillation (Fig. IV.17).

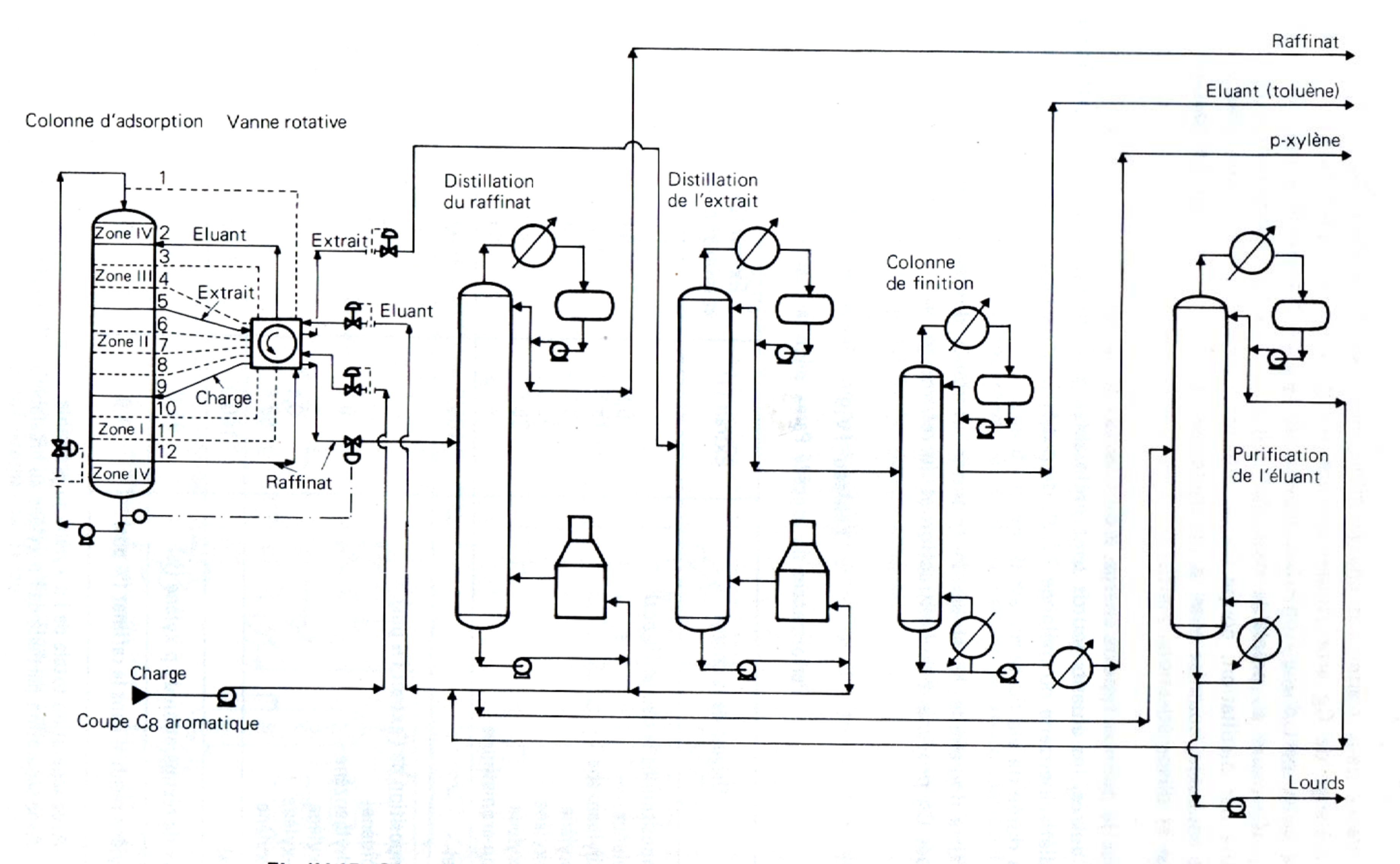


Fig. IV.17. Séparation du p-xylène par adsorption sur tamis. Procédé Parex de U.O.P.

Le Parex peut traiter des charges d'origines diverses : coupe C_8 d'extraction au solvant, mélange de C_8 aromatiques en provenance pour une part de l'extraction et pour une autre part d'une isomérisation en présence de catalyseur à base de métaux précieux, débarrassé au préalable des dioléfines et oléfines par traitement à la terre et du toluène par distillation, coupe C_8 de reformat riche en aromatiques, préalablement étêtée et équeutée, soumise aussi à un traitement à la terre, mélange de coupes C_8 de reformage et d'isomérisation.

Avec le premier type de charge, il est possible d'utiliser un désorbant léger (toluène) ; avec les autres, les éluants lourds sont préférables (diéthylbenzènes et plus particulièrement p-diéthylbenzène ou mélange 70/30 de p-diéthylbenzène et de paraffines $C_{11}-C_{13}$, etc.). La durée de vie du tamis est d'environ 5 ans.

A titre d'exemple, le tableau IV.9 donne un aperçu des performances du Parex pour des coupes C_8 provenant de l'extraction et du reformage.

Tableau IV.9

Performances du procédé Parex selon la charge

Origine de la charge	Extrait (1)	Extrait (2) et isomérisation	Reformat
Composition de la charge (% pds)			
Toluène	0,9	0,6	–
Ethylbenzène	18,0	13,7	18,4
o-xylène	0,9	15,8	15,9
m-xylène	55,2	43,5	39,7
p-xylène	25,0	18,4	17,4
Non-aromatiques	–	8,0	8,6
Total	100,0	100,0	100,0
Composition de l'extrait (% pds)			
Toluène	–	0,7	–
Ethylbenzène	0,2	–	0,4
o-xylène	–	–	0,1
m-xylène	0,4	–	0,3
p-xylène	99,4	99,3	99,2
Total	100,0	100,0	100,0
Taux de récupération du p-xylène (%)	95,0	92,0	84,5
p-xylène résiduel dans le raffinat (% pds)	1,9	1,8	4,2

(1) Avec séparation totale de l'o-xylène au préalable.
(2) Avec séparation partielle de l'o-xylène au préalable sur l'isomérat.

2. Le procédé Aromax de Toray

Toray réalise l'adsorption en phase liquide dans une colonne horizontale comportant une suite d'étages totalement isolés les uns des autres et remplis de tamis moléculaires.

En régime stationnaire, compte tenu des points instantanés d'injections et de soutirages aux divers niveaux de la colonne, on peut différencier trois zones (Fig. IV.18) :

– Une zone dite de **séparation,** dans laquelle le p-xylène est adsorbé sélectivement. Elle est limitée d'un côté par l'alimentation en charge fraîche de coupe C_8, de l'autre par le soutirage du raffinat appauvri en p-xylène.

– Une zone dite d'**enrichissement,** dont les extrémités correspondent à l'injection de la charge et au soutirage de l'extrait riche en p-xylène. Elle comporte en outre un reflux, principalement constitué de p-xylène, dont la fonction est d'améliorer la pureté de l'extrait en déplaçant les constituants moins adsorbables.

– Une zone de **désorption** comprise entre le soutirage de l'extrait et l'injection de l'éluant.

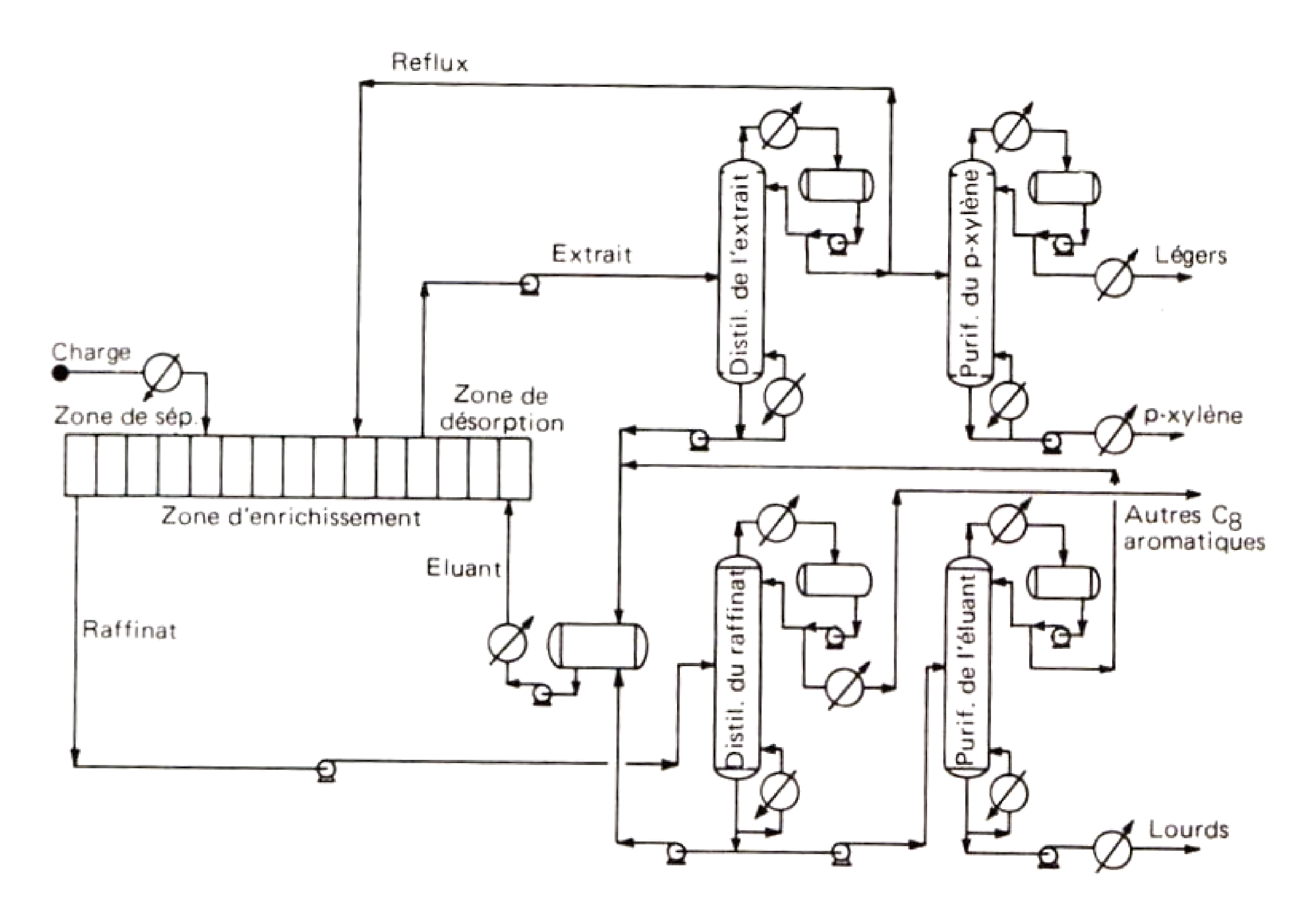


Fig. IV.18. Séparation du p-xylène par adsorption sur tamis. Procédé Aromax de Toray.

Comme dans le procédé Parex, le désorbant contenu dans le raffinat et l'extrait est récupéré par distillation et recyclé. On y simule également un contre-courant solide-liquide en modifiant graduellement le rôle de chacun des étages de la colonne à l'aide d'un jeu de vannes automatiques simples d'injection ou de soutirage, dont la commande est programmée. Ceci a pour effet de déplacer progressivement les différentes zones d'une extrémité de la colonne à l'autre et d'obtenir ainsi une certaine continuité de production.

Dans le procédé Aromax, l'adsorbant peut être facilement chargé, déchargé ou régénéré au niveau de chaque étage ; sa durée de vie globale est de l'ordre de 10 ans. L'opération se déroule à une température inférieure à **200° C** sous moins de **$2{,}0.10^6$ Pa abs.**

Le nombre des étages peut être augmenté en disposant deux ou plusieurs colonnes d'adsorption horizontales en série, selon la nature et le volume de la charge à traiter et les performances demandées.

Le tableau IV.10 présente quelques performances types :

Tableau IV.10

Performances du procédé Aromax

Composition (% pds)	Charge	Extrait	Raffinat
Légers	8,2	–	10,6
Ethylbenzène	14,9	0,4	18,3
o-xylène	13,3	–	17,3
m-xylène	45,3	0,1	51,8
p-xylène	18,3	99,5	2,0
Total	100,0	100,0	100,0
Taux de récupération du p-xylène (%)		≃ 92	

III.3.3. Données économiques

Le tableau IV.11 permet de comparer l'économie des principaux procédés d'adsorption et de cristallisation du p-xylène.

Tableau IV.11 a

Séparation du p-xylène. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature de la séparation	Adsorption		Cristallisation				
Société Procédé	U.O.P. Parex	Toray Aromax	Arco classique	Arco modif.	Krupp	Amoco	Phillips
Capacité (10^3 t/a)	100	100	100	100	300	50	50
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	75	90 (1)	85	75	180	55	75
Charges initiales (10^6 FF) :							
Adsorbant	17						
Désorbant	5	23	–	–	–	–	–
Divers	–						
Rendement (%)	92		63				
Consommations par tonne de p-xylène							
Charge (t)	5,90 (2)		8,40 (2)		7,65 (2)	8,45	6,40
Utilités :							
Vapeur (t) HP	0,08	1,0	0,35	0,40	0,15	0,45	0,35
MP	1,0	–	–	–	–	–	–
BP	–	–	0,55	0,40	–	–	–
Electricité (kWh)	100	315	590	550	350	380	470
Eau de refroidissement (m^3)	–	12	80	60	70	125	55
Combustible (10^6 kJ)	10,5	18	–	–	–	–	–
Produits chimiques adsorbants (FF)	40	25	–		–	–	–
Désorbant (FF)	5	5	–		–	–	–
Réfrigérants (kg)			5		5	5	5
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	2	2	2,5		2,5	2,5	2,5

(1) Conditions japonaises. (2) Voir tableau IV.11 b.

Tableau IV.11 b

Composition de la charge à l'unité (% pds)

Type d'unité	Adsorption	Cristallisation	
Procédé	U.O.P.	Arco	Krupp
Non-aromatiques	8,0	3	4,2
Toluène	0,6	1	0,7
Ethylbenzène	13,7	16	11,0
o-xylène	15,8	18	19,0
m-xylène	43,5	44	45,2
p-xylène	18,4	18	19,9
Total	100,0	100,0	100,0

III.4. LA SEPARATION DIRECTE DU m-XYLENE

Etant donné les difficultés qu'entraîne la présence du m-xylène pour séparer avec un rendement élevé le p-xylène au degré de pureté requis, une possibilité consiste à isoler de préférence le m-xylène. De la sorte, dans le traitement de la coupe C_8 aromatique, il n'est plus en principe nécessaire de recourir à la cristallisation ou à l'adsorption pour récupérer le p-xylène et chacun des isomères peut alors être obtenu à l'état pur par distillation.

Parmi les diverses solutions proposées, seule la technique développée par Mitsubishi Gas Chemical (anciennement Japan Gas Chemical) a conduit à des réalisations commerciales.

III.4.1. Le principe

Ce procédé met en œuvre l'**extraction du m-xylène** à l'aide **$HF-BF_3$** ; il fait appel aux propriétés complexantes du trifluorure de bore vis-à-vis des C_8 aromatiques et à la particularité du m-xylène de former le complexe le plus stable. Par suite, cet isomère, ajouté à un mélange de C_8 aromatiques ne le contenant pas, va déplacer les autres constituants de leurs complexes respectifs et la composition du milieu va être fonction des valeurs des constantes d'équilibre, soit $k_r = 100$ pour le m-xylène, 2 pour l'o-xylène, 0,14 pour l'éthylbenzène, lorsque le p-xylène constitue l'élément de référence 1, dans la réaction d'échange suivante :

$$\text{xylène}_i + \text{p-xylène } HBF_4 \overset{k_r}{\rightleftarrows} \text{xylène}_i\ HBF_4 + \text{p-xylène}$$

Il est donc possible en jouant sur la quantité de trifluorure de bore, introduit sous forme gazeuse dans de l'acide fluorhydrique en contact avec la phase organique, d'extraire après agitation le m-xylène d'une coupe C_8 aromatique.

Le solvant $HF-BF_3$ est aussi un catalyseur d'isomérisation dont l'activité est liée aux conditions opératoires, de telle sorte que la combinaison de l'extraction et de l'isomérisation (voir paragraphe IV.2.2) présente certains avantages économiques.

III.4.2. La réalisation pratique (Fig. IV.19)

Mitsubishi Gas Chemical propose deux schémas possibles de valorisation de la coupe C_8 aromatique, selon que le m-xylène peut ou non être commercialisé directement ; le plus simple, dit «one through», ne comprend pas d'étape d'isomérisation ; le plus «général» comporte cette possibilité, c'est-à-dire qu'on y distingue les sections suivantes :

— L'**extraction du m-xylène** : elle est réalisée aux environs de 0° C dans un extracteur liquide-liquide à plusieurs étages, équipé d'un dispositif permettant l'évacuation

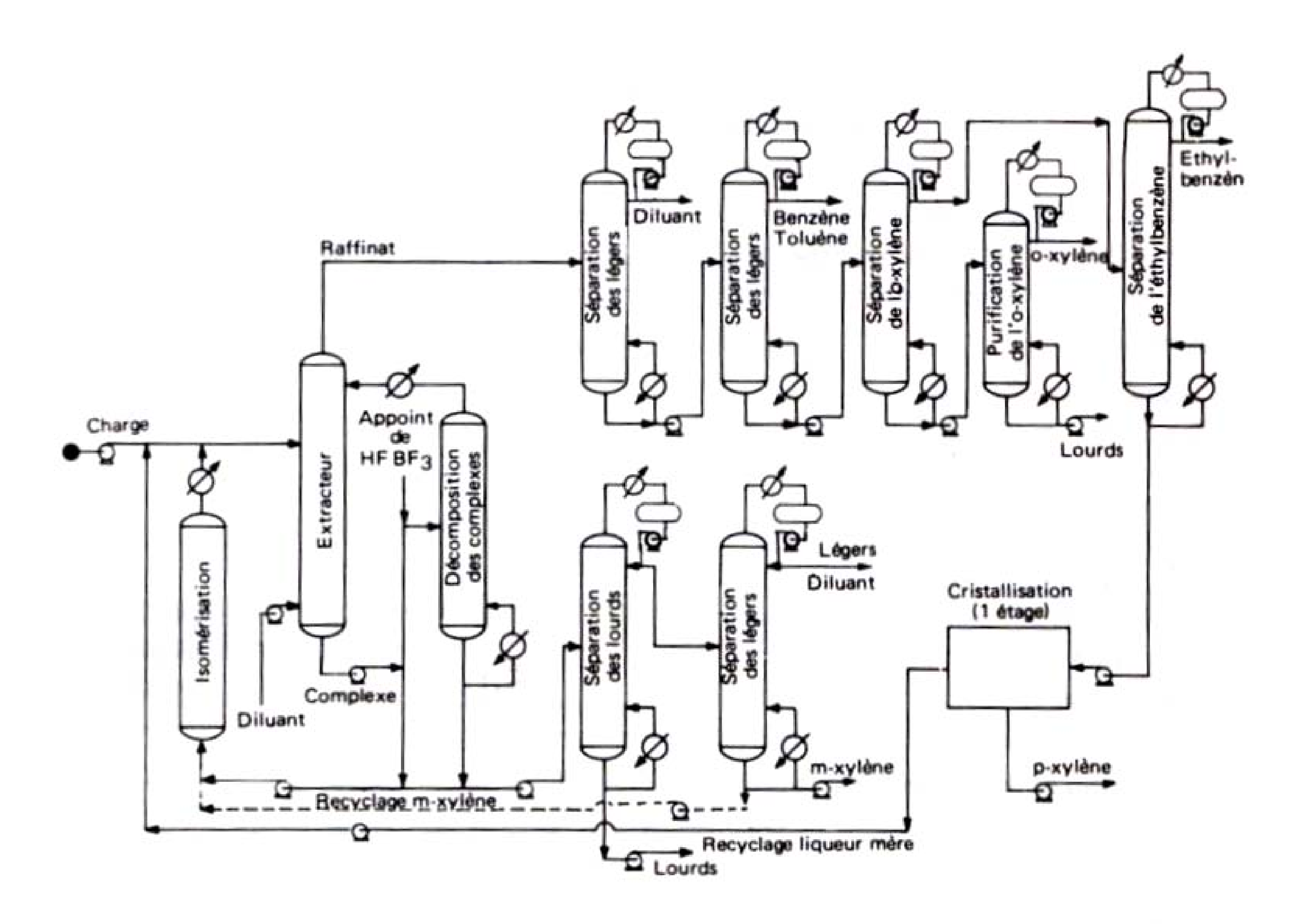


Fig. IV.19. Extraction directe du m-xylène. Procédé Mitsubishi Gas Chemical.

des calories dégagées par la formation du complexe à l'entrée dans l'unité, soit environ 40 kJ/mol de C_8 complexé. Il est nécessaire que la charge d'hydrocarbures soit sèche (tamis moléculaires) et dépourvue de composés polaires afin d'éviter une corrosion excessive et des pertes trop importantes en solvant. Pour améliorer la sélectivité, le milieu est dilué par addition d'un hydrocarbure. Les réactions d'échange ont lieu dans les divers étages de l'extracteur, de sorte que la pureté du m-xylène dans l'extrait est supérieure à 99 % par rapport aux xylènes. La perte dans le raffinat est inférieure à 0,2 %.

— La **récupération du m-xylène** à partir du complexe : la décomposition du complexe est obtenue par une élévation de température qui produit la vaporisation des composés fluorés que l'on recycle à l'extraction ; cette opération s'effectue dans un appareillage analogue à une colonne à distiller. Le m-xylène est ensuite débarrassé des constituants lourds et du diluant qui est également recyclé à l'extracteur. Les pertes par réaction de disproportion en C_7 et C_9 ou isomérisation peuvent être réduites à 0,2 % en jouant sur le temps de séjour.

Tableau IV.12

Procédé Mitsubishi Gas Chemical. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Cas de marche	One through	Général
Bilan matières		
- Charge : coupe C_8 (t/a) (ox : 20 % ; mx : 40 % ; px : 20 % ; eb : 20 %)	200 000	300 000
- Produits (t/a)		
o-xylène (98,5 % min.)	59 000	116 000
m-xylène (99,0 % min.)	40 000	–
p-xylène (99,5 % min.)	60 000	120 000
Ethylbenzène (99,7 % min.)	40 000	60 000
Légers et lourds	1 000	4 000
Investissements en limites des unités de production (10^6 FF)	200	330
Charges initiales		
- Acide fluorhydrique (t)	0,17	0,25
- Trifluorure de bore (t)	0,05	0,075
- Diluant (t)	0,07	0,10
Consommations par tonne de charge		
- Produits chimiques et catalyseur		
Acide fluorhydrique (kg)	0,02	0,02
Trifluorure de bore (kg)	0,06	0,06
Diluant et divers (kg)	ϵ	ϵ
- Utilités		
Vapeur (t)	(–) 1,17	(–) 0,75
Electricité (kWh)	80	105
Eau de refroidissement (m^3)	80	105
Combustible (10^6 kJ)	10	11
Frigories (10^6 kJ)	1,0	1,7
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	6	6

– **Le traitement du raffinat.** Le schéma présenté par Mitsubishi Gas Chemical comprend la séparation d'une certaine fraction de diluant qui est recyclé et des constituants légers tels que le benzène et le toluène. Ce raffinat, étêté, permet de produire par superfractionnement de l'éthylbenzène et de l'o-xylène et, à l'aide d'un seul étage de cristallisation, du p-xylène à la pureté requise (voir paragraphe III.3.1).

– **L'isomérisation du m-xylène** (voir paragraphe IV.2.2).

III.4.3. Données économiques

Le tableau IV.12 fournit diverses informations économiques sur les deux cas de marche du procédé Mitsubishi Gas Chemical.

IV. LES PROCEDES DE CONVERSION DES AROMATIQUES

Les techniques de conversion des aromatiques dont les développements ont atteint un niveau industriel sont les suivantes :

- L'**hydrodésalkylation**
- L'**isomérisation**
- La **dismutation** et la **transalkylation.**

IV.1. L'HYDRODESALKYLATION

Elle a pour but la **production de benzène à partir de toluène,** dont la valorisation sur le plan chimique est souvent difficile, éventuellement à partir d'aromatiques plus lourds, disponibles en excès, ou encore parfois à partir de coupes complètes C_5+.

IV.1.1. Les réactions mises en jeu

Dans la désalkylation à l'hydrogène (hydrodésalkylation), la réaction essentielle est l'élimination sous forme de méthane des groupements alkyles fixés au noyau aromatique. Si l'opération est convenablement conduite et si la transformation est complétée par le recyclage des aromatiques non transformés, les produits obtenus sont le benzène et divers hydrocarbures légers constitués principalement de méthane. Les non-aromatiques éventuellement contenus dans la charge, lorsqu'il s'agit par exemple de traiter directement une coupe C_5+ de pyrolyse sans l'avoir au préalable soumise à une extraction au solvant,

sont décomposés en paraffines légères (méthane) ; ceci permet d'obtenir du benzène de haute pureté, mais entraîne par contre une consommation notable d'hydrogène ; les composés sulfurés sont partiellement transformés en H_2S.

La réaction principale est donc la suivante :

$$C_6H_5 - CH_3 + H_2 \rightleftarrows C_6H_6 + CH_4 \quad \Delta H^o_{298} = -50 \text{ kJ/mol}$$

(– 105 kJ/mol pour les xylènes).

Les transformations secondaires les plus importantes sont :

- La formation d'aromatiques lourds (diphényle).
- L'hydrogénation des noyaux benzéniques et leur destruction avec production de méthane.
- La décomposition des paraffines et naphtènes en méthane.
- La formation de carbone.

D'une manière générale, les réactions mises en jeu sont très exothermiques (ΔH = – 190 à 230 kJ/mol pour l'hydrocraquage), à l'exception de la production d'aromatiques lourds qui est faiblement endothermique et de la décomposition du méthane en carbone et hydrogène. Elles se produisent à température élevée, de l'ordre de **650° C** et sont, selon le cas, favorisées (hydrogénation) ou non (décomposition, formation de coke) par une augmentation de pression dont le niveau optimal se situe aux environs de **5,0 à 6,0.10^6 Pa abs.**

Certaines, comme l'hydrogénation, sont très sensibles à la présence des constituants métalliques des parois ; cette catalyse peut être inhibée par recyclage d'une partie de l'H_2S également formé au cours de l'hydrodésalkylation.

Du point de vue de la cinétique, la réaction principale est d'ordre 1 par rapport à l'hydrocarbure et d'ordre 0,5 par rapport à l'hydrogène.

Le haut niveau thermique auquel a lieu la transformation rend nécessaire de pratiquer un refroidissement au sein même du réacteur par injection de produit froid, afin d'éviter une élévation trop importante de la température qui favorise entre autres les réactions de décomposition au-delà de 750° C.

IV.1.2. Les procédés

Ils sont de deux types : soit **catalytiques,** soit **thermiques.** Cependant, aux conditions opératoires près, leurs schémas de principe sont identiques. Selon la nature de la charge à traiter, il existe une version simplifiée où ne figure que l'hydrodésalkylation proprement dite, et une autre plus élaborée incluant un prétraitement de la coupe C_5+ de pyrolyse destiné à transformer par hydrogénation sélective les dioléfines, les constituants soufrés stables, nitrés, oxygénés, etc.

IV.1.2.1. Schéma de principe de l'hydrodésalkylation (Fig. IV.20)

L'hydrogène d'appoint et celui de recyclage sont mélangés à la charge de toluène et au recyclage d'alkylaromatiques non transformés ; le tout est préchauffé par échange thermique avec l'effluent de la section de réaction, porté par passage dans un four à la température de début de transformation nécessaire et introduit dans le réacteur.

Ce dernier, vide ou contenant des lits catalytiques (2 en général), doit être conçu pour résister aux pressions élevées, aux chocs thermiques et à la diffusion de l'hydrogène à travers les parois chauffées. Il n'est pas possible dans ce cas d'envisager une seule calandre en acier inoxydable qui serait portée à une température de 600 à 700° C.

La technologie actuelle prévoit la superposition de trois enveloppes :

- Une paroi externe en acier 1. 1/4 Cr. 1/2 Mo, capable de résister à la pression interne sous 200° C, avec un placage en acier inoxydable.
- Un chemisage en briques réfractaires, dont les faces interne et externe sont respectivement portées à 700° C et 200° C environ, à même de supporter les chocs thermiques.
- Une enveloppe interne, peu épaisse, en acier inoxydable, destinée à maintenir le réfractaire en place.

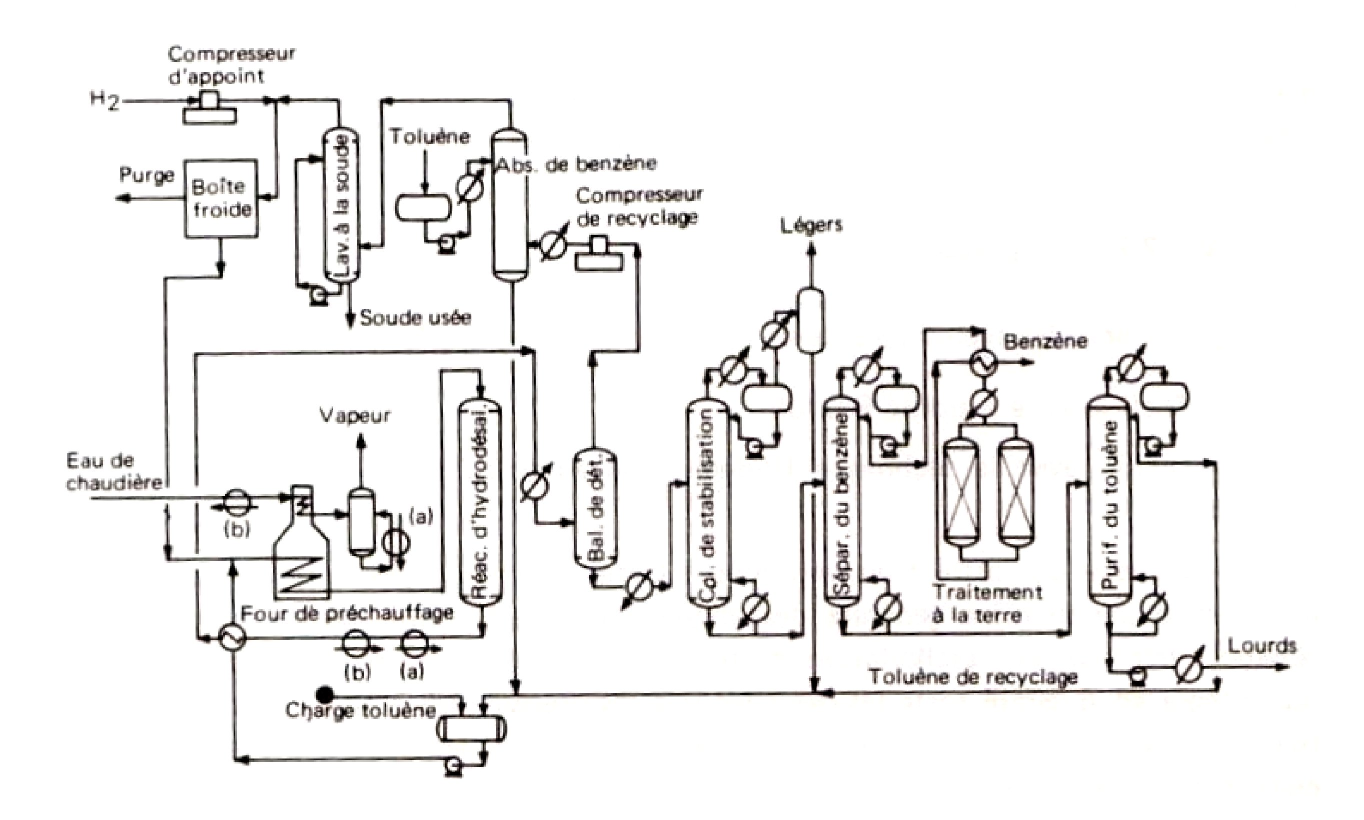


Fig. IV.20. Hydrodésalkylation du toluène.

Entre les lits catalytiques ou dans l'axe de la virole, on effectue souvent un refroidissement à l'aide d'un recyclage d'hydrogène par exemple, afin de mieux contrôler l'élévation de température qui est au plus de l'ordre de 50 à 75° C entre l'entrée et la sortie du réacteur.

L'effluent de la section réaction est refroidi, parfois trempé par un recyclage, envoyé à un séparateur haute pression où s'effectue la récupération de l'hydrogène. Celui-ci est recyclé après passage dans un absorbeur à toluène, afin de le débarrasser des traces d'aromatiques entraînés, et après purification ou purge. Le produit liquide est envoyé à une colonne de stabilisation qui élimine les constituants légers, puis à une colonne de séparation du toluène non converti.

Le benzène qui sort en tête subit un traitement à la terre avant d'être valorisé.

Le rendement en benzène par rapport au toluène mis en œuvre varie de 95 à plus de 98 % molaire selon le type de procédé. Sa pureté est relativement élevée : 99,90 à 99,99 % avec un point de fusion supérieur à 5,4° C et une teneur en soufre et thiophène inférieure à 1 ppm.

L'hydrogène peut avoir des provenances diverses : hydrogène de reformage catalytique, d'électrolyse, de four à coke, de reformage à la vapeur ou d'oxydation partielle, etc. Un prétraitement est parfois nécessaire pour éliminer les oxydes de carbone et les impuretés soufrées (lavage à la soude). Le recyclage de l'hydrogène dépend surtout de sa pureté. Parfois, pour éviter une perte trop importante dans la purge, on élimine le méthane qu'il contient par cryogénie. Le prétraitement opère également souvent sur ce recyclage afin de limiter les quantités d'H_2S retournées au réacteur.

IV.1.2.2. Les procédés catalytiques

Les principales techniques de ce type ont été développées par les sociétés suivantes :

– **Shell** avec le procédé **Bextol.**

– **U.O.P.** avec la technique **Hydeal,** mise au point conjointement avec la société **Ashland.**

– **Houdry** qui offre trois variantes : **Detol** (désalkylation proprement dite du toluène et d'une manière générale des alkylaromatiques), **Litol** (purification par hydrogénation sélective et désalkylation partielle d'une essence légère de cokerie) et **Pyrotol** qui intègre en quelque sorte les deux techniques précédentes pour l'hydrogénation sélective et la désalkylation complète en benzène des constituants de la fraction BTX d'une essence C_5+ de pyrolyse.

– **B.A.S.F.**

Diverses autres sociétés ont également développé des techniques d'hydrodésalkylation catalytique.

La plupart de ces procédés emploient des **catalyseurs à base d'oxyde de chrome** (10 à 15 % poids) déposé sur alumine. Les conditions opératoires moyennes sont approximativement les suivantes : température à l'entrée du réacteur : 620° C ; température maximale : **700–720° C** ; pression : **$4{,}5.10^6$ Pa abs.** ; rapport molaire H_2/hydrocarbure à l'entrée du réacteur : 6 ; V.V.H. : 1 h^{-1}. Le rendement dans le cas d'une charge de toluène est supérieur à 97 % molaire, la conversion par passe atteint en moyenne 70 % molaire. La durée de vie du catalyseur est au minimum de 2 ans ; le dépôt de carbone au cours du temps nécessite d'augmenter progressivement la température : de 620° C en début de cycle à 650° C en fin à l'entrée du réacteur, et de procéder une fois par an à une régénération par combustion contrôlée à l'aide d'un gaz oxygéné.

IV.1.2.3. Les procédés thermiques

Les principales sociétés qui commercialisent de tels procédés sont les suivantes :

– **Atlantic Richfield et Hydrocarbon Research** avec la technique **H.D.A.** Le réacteur comporte un système d'injections de gaz de trempe à six niveaux avec réglages de température, comprise entre 665 et 735° C.

– **Mitsubishi et Chiyoda** avec le procédé **M.H.C.** (Mitsubishi Hydrocracking) caractérisé par une conception de réacteurs particulière ; la chaleur dégagée par la transformation est utilisée à la production de vapeur haute pression ($4{,}0.10^6$ Pa abs) ; il n'est pas nécessaire d'effectuer de trempe intermédiaire, ni d'ajouter d'inertes pour contrôler la température.

– **Gulf Oil** qui a développé le procédé **T.H.D.** (Thermal Hydro Dealkylation).

Les conditions opératoires moyennes de ces diverses techniques sont sensiblement les suivantes : température à l'entrée du réacteur : 620° C ; température maximale : **730 à 750° C** ; pression : **$4{,}3.10^6$ Pa abs** ; temps de séjour moyen : 25 à 30 s ; rapport molaire H_2/hydrocarbures à l'entrée du réacteur : 4 ; conversion par passe : 75 % ; pureté minimale de l'hydrogène de recyclage $\simeq$ 50 à 60 % volume. Le benzène obtenu est un produit de haute pureté et les rendements, selon qu'il y a ou non recyclage des produits lourds (diphényles, dibenzyles, etc.), varient de 97 à 99 % molaire.

IV.1.2.4. Remarques

a) La comparaison des procédés catalytiques et thermiques

Théoriquement, l'utilisation d'un catalyseur permet d'opérer dans des conditions moins sévères et d'atteindre une conversion par passe et une sélectivité plus élevées, donc

également d'améliorer le rendement (à l'origine 97–98 contre 95–96 %) et la pureté finale du benzène ; elle facilite aussi la transformation des alkylaromatiques lourds. Sur le plan économique, ces avantages se traduisent normalement par un investissement moindre et un coût opératoire plus faible.

En fait, les deux types de procédés ont des conditions opératoires et des performances sensiblement identiques, la température étant le paramètre essentiel à l'amélioration de rendements déjà élevés. Par suite, l'emploi d'un catalyseur classique entraîne un supplément de coût d'investissement ou de frais opératoires lors de l'achat des charges initiales ou de remplacement, et une baisse de productivité consécutive aux arrêts d'unités nécessaires aux régénérations et aux renouvellements.

b) La production de xylènes et de naphtalène

Les procédés d'hydrodésalkylation peuvent, pour la plupart, être adaptés à la production soit de xylènes, soit de naphtalène à partir de charges plus lourdes. Par exemple, il existe deux unités Hydeal produisant du naphtalène. A la liste des techniques déjà mentionnées, on doit ajouter deux autres procédés spécifiques de la fabrication de naphtalène, l'un catalytique, **Unidak** de l'**Union Oil of California**, l'autre thermique, de la **Standard Oil of Indiana.**

c) La désalkylation à la vapeur d'eau

Les procédés d'hydrodésalkylation sont de gros consommateurs d'hydrogène. Diverses études ont été ou sont entreprises pour lui substituer la vapeur d'eau selon la réaction principale suivante, qui se produirait en présence d'un catalyseur à base de **métaux précieux sur alumine**, vers **500–550° C** et sous **0,5 à 1,5.10⁶ Pa abs.** :

$$C_6H_5CH_3 + 2H_2O \rightarrow C_6H_6 + CO_2 + 3H_2$$

Il se forme aussi de l'oxyde de carbone qui résulte de l'équilibre entre le gaz carbonique et l'hydrogène.

IV.1.3. Données économiques

Un aperçu en est fourni dans les tableaux IV.13 et IV.14 pour les principaux procédés industrialisés. Elles sont très variables selon la nature de la charge considérée (toluène, aromatiques en mélange, essences de pyrolyse, etc.) ou la composition et les conditions de fourniture du gaz hydrogéné utilisé.

Tableau IV.13

Hydrodésalkylation du toluène (et des xylènes). Données économiques
Capacité de production : 100 000 t/a de benzène
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Type de procédé	Catalytique		Thermique				
Société	U.O.P.	Houdry	H.R.I.	Mitsubishi		Gulf	
Procédé	Hydeal	Detol	H.D.A.	MHC		THD	
Investissements en limites des unités (10^6 FF) (1)	45	47	48	58	105	45 (2)	48 (2)
Charges initiales (catalyseur-terre) (10^6 FF)	0,8	1,2	0,05	0,05		ε	ε
Consommations par tonne de benzène							
Matières premières :							
Toluène (t)	1,198	1,185	1,209	1,194	0,853	1,237	0,716
Xylènes (t)	–	–	–	–	–	–	0,610
C_9 + aromatiques (t)	–	–	–	–	0,507	–	–
Hydrogène pur (kg) ou	27	35	26	34	58	35	40
Gaz hydrogéné (kg)	255	360	250	360	300	360	380
Sous-produits							
Fuel gas (kg)	470	540	460	545	620	540	580
Utilités							
Vapeur (t)	(–) 0,5	(–) 2,25	1,1	0,6	0,8	(–) 0,6	(–) 0,7
Electricité (kWh)	105	90	85	145	70	40 (2)	60 (2)
Combustible (10^6 kJ)	5,2	9	3,3	3,8	5,0	3,8	4,2
Eau de refroidissement (m^3)	5	5	8	45	15	15	15
Eau de procédé (m^3)	–	–	–	1,5	0,8	–	–
Catalyseurs et divers (FF)	4,0	2,5	0,5	1,0	6,0	0,5	1,0
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	2	2	2	2	2	2	2

(1) Traitement à la terre, distillation du benzène, purification cryogénique de l'hydrogène compris.
(2) Purification de l'hydrogène exclue.

Tableau IV.14

Hydrodésalkylation d'une essence de pyrolyse. Données économiques
Capacité de production : 100 000 t/a de benzène
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Société	Houdry	H.R.I.	Mitsubishi
Procédé	Pyrotol	H.D.A.	M.H.C.
Composition de la charge (% pds)			
C_5^-	9	ϵ	12
C_6–C_8 non aromatiques	20	11	21
Benzène	32	19	27
Toluène	15	51	18
C_8 aromatiques	14	ϵ	14
C_9+ aromatiques	8	19	6
C_9+ non aromatiques	2	ϵ	2
Total	100	100	100
Investissements en limites des unités (10^6 FF) (1)	75	80	85
Charges initiales (10^6 FF)	3,0	0,5	0,5
Consommations par tonne de produit			
Matières premières			
Essence (t)	1,860	1,360	1,950
Hydrogène pur (kg)	75	55	60
Gaz hydrogéné (kg)	150	305	125
Sous-produits			
Fuel gas (kg)	650	625	625
Légers C_5^- (kg)	190	30	165
Lourds C_9^+ (kg)	165	10	280
Utilités			
Vapeur (t)	(–) 0,3	–	(–) 0,5
Electricité (kWh)	125	110	110
Combustible (10^6 kJ)	4,2	2,1	4,6
Eau de refroidissement (m^3)	5	3	30
Eau de chaudière (m^3)	–	0,4	0,1
Catalyseurs et divers (FF)	12	4	5
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	3	3	3

(1) Installations complètes : prétraitements, fractionnements, purifications de l'hydrogène et du benzène comprises.

IV.2. L'ISOMERISATION DES XYLENES

Dans un schéma classique comportant la séparation de l'éthylbenzène et de l'o-xylène par distillation, d'une fraction importante du p-xylène par cristallisation ou en presque totalité par adsorption, il reste à l'issue de ces opérations une liqueur mère à forte teneur en m-xylène. Elle peut être valorisée comme solvant ou dans les essences à haut indice d'octane. Cependant, selon les besoins du marché, il est possible, à partir de cette coupe C_8, d'augmenter les productions d'o-xylène et de p-xylène par isomérisation catalytique.

IV.2.1. Les réactions mises en jeu

L'isomérisation peut être réalisée en phase liquide ou en phase vapeur en présence d'un catalyseur. Les systèmes proposés ont tout d'abord été du type Friedel et Crafts, tels que le chlorure d'aluminium, puis les complexes $HF-BF_3$. Par la suite, on a fait appel à la catalyse hétérogène acide, développée en reformage, et principalement aux catalyseurs bi-fonctionnels comportant des métaux nobles et opérant en présence d'hydrogène. Plus récemment, les recherches ont porté sur l'utilisation des zéolithes du type Y et du type X échangées par des terres rares (REX) et modifiées.

L'isomérisation conduit à un équilibre entre les quatre aromatiques en C_8 ; il résulte de la succession, dans l'ordre, des transformations suivantes :

$$\text{Ethylbenzène} \rightleftharpoons \text{o-xylène} \rightleftharpoons \text{m-xylène} \rightleftharpoons \text{p-xylène}$$

Selon le type de catalyseur employé et le milieu dans lequel se déroule l'isomérisation (présence d'hydrogène par exemple), diverses réactions secondaires se développent. Ce sont :

- L'**hydrogénation des aromatiques.**
- La **déshydrogénation des naphtènes.**
- La réaction de **disproportion des aromatiques.**
- La **désalkylation des aromatiques.**
- L'**hydrocraquage** des composés saturés.

Alors que l'isomérisation des xylènes entre eux se fait, semble-t-il, par transfert de groupement CH_3 selon un mécanisme conventionnel d'ion carbonium, celle de l'éthylbenzène est plus complexe et nécessite la présence d'hydrogène. Pour interpréter ce fait, on admet que la transformation comporte, comme étapes intermédiaires, la production de cycles saturés en C_5 et C_6, selon le schéma suivant :

C_2H_5–φ $\xrightarrow{+3H_2}$ C_2H_5–cyclohexane → C_2H_5, CH_3–cyclopentane → CH_3, CH_3–cyclohexane $\xrightarrow{-3H_2}$ CH_3, CH_3–φ

Dans le cas de catalyseurs polyfonctionnels contrôlés par une pression partielle d'hydrogène, l'isomérisation de l'éthylbenzène est donc possible. Selon certains auteurs, un mécanisme analogue intervient également, dans ces conditions, pour la transformation des xylènes entre eux.

Sur le plan thermodynamique, comme la réaction dans le sens de la formation du p-xylène est faiblement exothermique, une modification de la température n'a qu'un effet limité sur la composition du mélange des C_8 aromatiques à l'équilibre. C'est ce que traduit la figure IV.21.

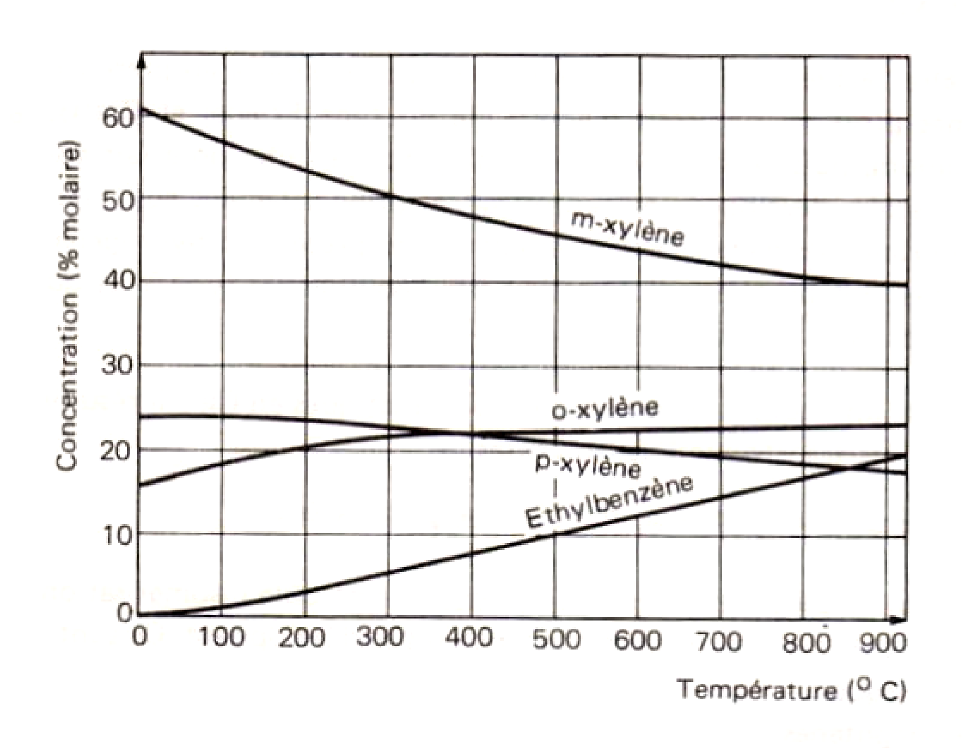


Fig. IV.21. Composition à l'équilibre des C_8 aromatiques (sous $P = 0{,}1.10^6$ Pa abs.).

IV.2.2. Les procédés

Sur le plan industriel, les techniques opérant en phase vapeur bénéficient d'une situation de quasi-monopole. Les procédés en phase liquide, après avoir été longtemps délaissés, connaissent actuellement un regain d'intérêt.

IV.2.2.1. Les procédés en phase liquide

Les basses températures sont favorables à l'obtention du p-xylène. D'après la figure IV.21, sa concentration à l'équilibre dans le mélange de C_8 aromatiques est maximale aux environs de 80° C et décroît ensuite lentement.

a) Les catalyseurs du type Friedel et Crafts

Ce sont des acides halogénés, des halogénures métalliques ou un mélange des deux, formant des complexes avec les aromatiques, $AlCl_3$–HCl, BF_3–HF, etc.

Le principe de leur intervention est le suivant :

– L'isomérisation se déroule en phase acide, mais la solubilité réciproque de l'acide et des xylènes est faible.

– L'halogénure a pour effet de donner un complexe avec les aromatiques et, lorsqu'il est en quantité suffisante, d'accroître l'importance de la phase réactionnelle où se développe l'isomérisation.

Comme les complexes formés avec le p-xylène et l'o-xylène sont moins stables que celui obtenu avec le m-xylène, ceux-ci sont relargués dans la phase organique lorsque le m-xylène est en excès, ce qui facilite leur séparation.

Cependant, ces catalyseurs présentent l'inconvénient de ne pas isomériser l'éthylbenzène qui donne un complexe instable, et de favoriser certaines réactions secondaires, en particulier de disproportion en benzène et diéthylbenzènes.

Sur le plan industriel, les procédés employant de tels systèmes catalytiques ont tout d'abord été très vite abandonnés au profit des techniques en phase vapeur. En 1968, **Mitsubishi Gas Chemical** a commercialisé un schéma dans lequel intervient le mélange BF_3– HF à la fois comme agent d'extraction et comme catalyseur d'isomérisation ; celle-ci est alors obtenue par simple élévation de la température aux environs de **100° C** (voir paragraphe III.4).

b) Les zéolites

La société **Mobil Chemical** a développé un procédé d'isomérisation des xylènes appelé **L.T.I.** («Low Temperature Isomerization») qui, en phase liquide, utilise comme catalyseurs des zéolites particulières, commercialisées sous la dénomination AP («Aromatics Processing»). Ces systèmes sont plus actifs que ceux du type REX («Rare Earth Exchanged Zeolites»), généralement proposés pour travailler en phase vapeur.

Dans le procédé Mobil, la transformation se déroule en l'absence d'hydrogène, sous une pression de **$3{,}0.10^6$ Pa abs.**, à une température progressivement croissante au cours du temps, de **200 à 260° C.** Le catalyseur, dont la V.V.H. est de 3 h^{-1} dans les conditions normales d'utilisation, a une durée de vie de 2 ans. Des régénérations intermédiaires, destinées à brûler le coke déposé, sont effectuées dès que la température atteint 260° C.

Afin de limiter les réactions de disproportion, on emploie un diluant : le toluène, à raison de 10 à 12 % poids de la charge au réacteur.

L'éthylbenzène n'intervient pas dans l'équilibre entre les différents C_8 aromatiques ; il ne s'en forme pas et n'en est pas détruit non plus, lorsque la concentration initiale est faible. De ce fait, afin de réduire la taille des équipements et faciliter la récupération du p-xylène, il est préférable de le retirer préalablement par superfractionnement jusqu'à une teneur inférieure à 10 %.

Le rendement global de l'opération en xylènes est estimé à plus de 98 % avec une approche de la teneur à l'équilibre pour le p-xylène de 95 à 98 %.

IV.2.2.2. Les procédés en phase vapeur

Selon la nature du catalyseur employé et du milieu dans lequel celui-ci opère (présence ou non d'hydrogène), les procédés en phase vapeur se répartissent en trois types principaux :

- **Silice alumine** ou alumine promue, travaillant sans hydrogène.
- **Métal noble** déposé sur silice alumine avec atmosphère d'hydrogène.
- **Métaux non nobles** utilisés en présence d'hydrogène.

D'autres caractéristiques les différencient également, en particulier les conditions opératoires, la fréquence et le mode de régénération du système catalytique.

a) Les catalyseurs silice alumine ou alumine promue

Ces catalyseurs sont des silico-aluminates dont le pouvoir de craquage et de disproportion a été altéré soit par un traitement à la vapeur, soit par usage d'un inhibiteur, ou des alumines additionnées d'un composé halogéné ou de fluor.

Ils sont très solides, s'emploient **sans hydrogène**, mais de ce fait **n'isomérisent pas l'éthylbenzène** qui est alors craqué ou donne par réaction de disproportion du benzène et des aromatiques en C_{10}. En conséquence, ils ne peuvent être utilisés qu'avec des charges pauvres en éthylbenzène. Par contre, il ne se forme **pas d'hydrocarbures naphténiques.**

L'isomérisation a lieu entre **400 et 500° C**, sous **0,1 à 2.10^6 Pa abs.**, en réacteurs adiabatiques ; comme il apparaît rapidement un dépôt de coke au cours de la transformation, on opère par cycles ; un ou deux réacteurs sont en fonctionnement, alors qu'un autre est en régénération ; celle-ci comporte en général trois phases : une purge par de la vapeur, la combustion du coke déposé à l'aide d'un gaz contenant un inerte et de l'oxygène dont la teneur doit être parfaitement contrôlée, une nouvelle purge à la vapeur pour

diminuer l'activité craquante du catalyseur. La durée d'un cycle complet (réaction et régénération) dépend du procédé considéré ; elle est aussi fonction de la quantité d'éthylbenzène présente dans la charge ; pratiquement, elle varie de 10 à 24 heures à 3 ou 4 jours. La durée de vie globale estimée du catalyseur est de l'ordre de 2 ans.

Divers procédés ont été développés par **Chevron, Shell, Sinclair, Southern Petrochemicals,** etc., et plus particulièrement par **I.C.I, Maruzen (procédé XIS),** dont la particularité est d'opérer en présence de vapeur d'eau, à raison de 0,05 à 0,15 mole/mol de xylènes de charge et **Atlantic Richfield** qui propose une régénération permanente de son catalyseur en utilisant la technologie du lit mobile.

Le plus souvent, ils sont associés à une technique déterminée de récupération du p-xylène, par cristallisation en général.

Le rendement de l'isomérisation est fonction de la teneur en éthylbenzène à l'entrée du réacteur et de la production recherchée : p-xylène seulement ou o- et p-xylènes simultanément.

b) Les catalyseurs à base de métaux nobles supportés

– Les conditions d'intervention des systèmes catalytiques :

Ces systèmes sont constitués de **platine déposé sur silice alumine** ou sur alumine activée par un halogène ou un composé halogéné. Ils opèrent **en présence d'hydrogène,** ce qui leur permet d'isomériser l'éthylbenzène.

Selon le cas, en particulier suivant la teneur en cet hydrocarbure dans la charge au réacteur, on peut faire appel à des systèmes catalytiques différents, par exemple soit à une silice alumine contenant de 0,5 à 0,6 % poids de platine, soit à une alumine promue opérant avec 0,3 à 0,4 % poids de platine ; mais l'injection de chlore dans la boucle de recyclage de l'hydrogène pour maintenir l'activité du catalyseur peut alors entraîner une corrosion importante.

Selon les circonstances également, la transformation a lieu entre 300 et 500° C, le plus souvent entre **400 et 480° C,** sous une pression de **1,0 à $3,0.10^6$ Pa abs.** ; le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures est de l'ordre de 8 à 10 et la V.V.H. de 1 à 2 h^{-1}. L'isomérisation étant faiblement exothermique dans le sens de la production de p-xylène, on l'effectue dans des **réacteurs adiabatiques.**

La présence d'hydrogène permet en théorie la conversion de l'éthylbenzène en xylènes ; en pratique, celui-ci n'est pas transformé lorsque sa teneur dans la charge au réacteur est inférieure à 8 % poids, valeur correspondant à l'équilibre thermodynamique

vers 410° C. Au-dessus, on peut montrer expérimentalement que la quantité convertie par rapport à ce seuil, appelée «approche à l'équilibre», ne dépend pas de la teneur en éthylbenzène, mais de celle en C_8 naphténiques présents dans le milieu réactionnel ; elle atteint par exemple 40 % avec 6 % molaire de ces cycles saturés et plus de 70 % avec 10 %.

Ces naphtènes sont le résultat de réactions d'hydrogénation secondaire qui ont lieu lors de la mise en marche de l'unité et qui maintiennent par la suite un régime de concentration stationnaire en ces constituants. Il en est de même pour d'autres transformations parasites : d'hydrogénation, d'hydrodésalkylation ou de dismutation, conduisant à la formation de paraffines et d'aromatiques (benzène, toluène, C_9+). De ce fait, on peut considérer que la perte totale en noyaux aromatiques en C_8 n'est fonction que de l'approche à l'équilibre pour le m-xylène, c'est-à-dire de la sévérité du traitement. En effet, tout se passe comme si, ne connaissant pas l'origine des sous-produits, les autres xylènes et l'éthylbenzène n'intervenaient pas. Une corrélation pour déterminer les pertes par passe (2 à 4 % poids), c'est-à-dire le rendement par passe (96 à 98 % poids) peut alors être établie sur la seule connaissance des teneurs en o- et p-xylènes de la charge, le m-xylène sur lequel est supposé porter ces pertes s'obtenant par différence (Fig. IV.22). Dans la pratique, le calcul est plus complexe ; il prend en compte l'approche à l'équilibre pour les divers aromatiques en C_8, les performances du catalyseur (V.V.H.) et les conditions opératoires (facteur de sévérité).

Comme l'unité d'isomérisation est intégrée à une boucle comportant le recyclage des C_8 aromatiques inemployés, le rendement global de l'opération porte sur les produits effectivement valorisés (o- et p-xylènes) par rapport à la charge d'appoint. De ce fait, le rendement global n'est plus alors que d'environ 90 % poids, comme l'indique d'ailleurs le tableau IV.15 a.

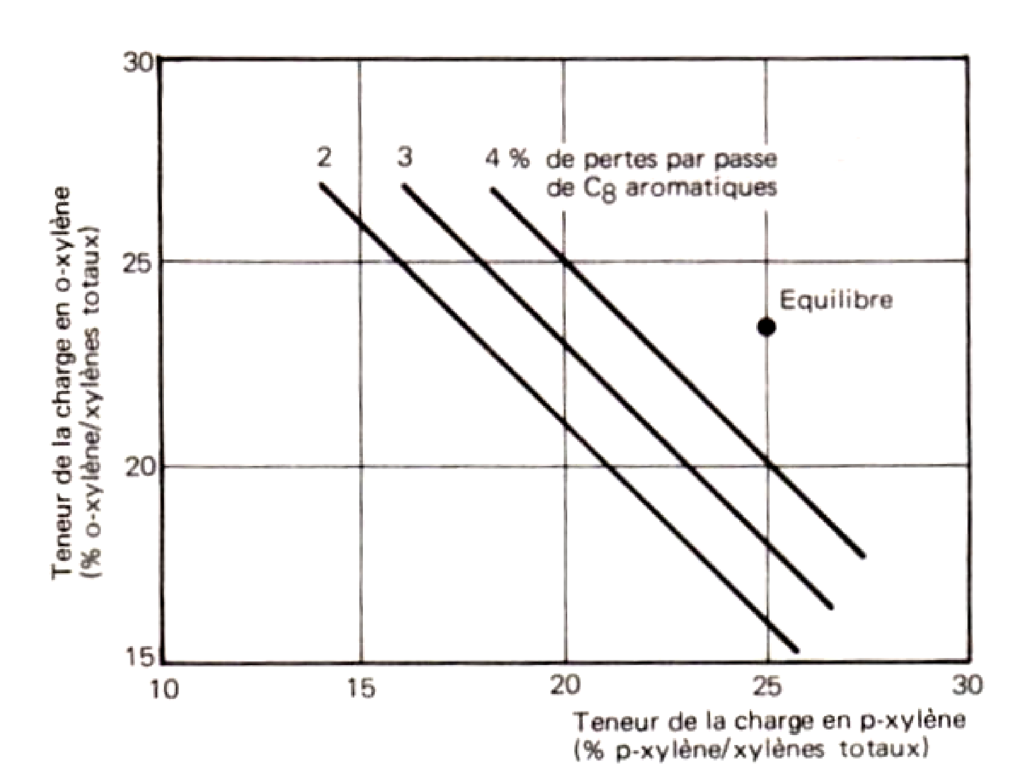


Fig. IV.22. Pertes en noyaux C_8 aromatiques au cours de l'isomérisation des xylènes sur catalyseurs à base de métaux nobles supportés.

Tableau IV.15 a

Performances du procédé octafining selon la charge et les produits recherchés

Teneur de la charge en éthylbenzène	Faible	Moyenne	Elevée	
Produits recherchés	o-xylène et p-xylène	p-xylène	p-xylène	o-xylène et p-xylène
Composition de la charge fraîche (% pds)				
Ethylbenzène	5,0	16,0	31,0	
p-xylène	23,0	18,0	10,0	
m-xylène	50,0	44,0	56,0	
o-xylène	22,0	22,0	3,0	
Total	100,0	100,0	100,0	
Hydrogène (100 % pds)	0,3	0,7	0,8	0,5
Produits (pds)				
p-xylène	44,0	86,9	80,3	44,0
o-xylène	50,4	–	–	43,1
Paraffines C_1 à C_5	2,1	4,1	7,1	4,3
Naphtènes C_6+	1,0	3,1	3,4	2,2
Benzène	0,8	2,1	3,6	3,1
Toluène	0,6	1,4	1,7	0,8
Aromatiques C_9 à C_{16}	1,4	3,1	4,7	3,0
Total	100,3	100,7	100,8	100,5
Rendements par passe supposés de la séparation (%)				
Du p-xylène	60	60	60	60
De l'o-xylène	80			80

Le calcul de la boucle est abordé sous une forme simplifiée au paragraphe V. Il repose sur l'adoption d'une approche à l'équilibre de l'éthylbenzène de 60 % poids en moyenne et d'un taux de rétention en noyaux C_8 aromatiques de 97 % poids.

Un autre aspect de ce type de procédé est de permettre l'hydrocraquage des composés saturés initialement présents. Normalement, les catalyseurs utilisés supportent sans difficulté des teneurs d'environ 15 % poids, mais il est possible, moyennant l'adaptation des conditions opératoires et une consommation supplémentaire d'hydrogène, de traiter des fractions pétrochimiques dont la concentration en constituants saturés soit nettement plus élevée.

La durée de vie globale des catalyseurs est de l'ordre de 3 à 5 ans, avec régénération tous les 6 à 18 mois par combustion à l'air appauvri en oxygène des dépôts de coke formés. La longueur des cycles est liée à l'activité du système catalytique vis-à-vis surtout de l'éthylbenzène, dont l'approche à l'équilibre baisse au cours du temps beaucoup plus vite que pour les autres aromatiques en C_8 ; cet effet vis-à-vis du m-xylène, hydrocarbure majoritaire de la charge, est corrigé par une augmentation progressive de la température qui, par contre, n'est pas favorable à la formation des naphtènes, donc à la transformation de l'éthylbenzène. Aussi, l'approche à l'équilibre pour cet hydrocarbure chute-t-elle encore plus rapidement, passant de 90–100 % en début de cycle à 30–35 % en fin. Par recyclage, la concentration en éthylbenzène dans la boucle s'accroît sensiblement, ce qui diminue d'autant celle en p-xylène. En pratique, lorsqu'en fond du déheptaniseur, cette teneur en p-xylène est inférieure à 18 % poids, on procède en général à l'arrêt de l'unité, à l'élimination du volant de recirculation et à la régénération du catalyseur.

– Les procédés

Les principaux procédés employant ce type de catalyseur sont les suivants :

- L'**«Octafining» de Engelhard,** avec comme support une silice-alumine.
- L'**«Isomar» de U.O.P.,** qui utilise une alumine chlorée.
- L'**«Isarom» de I.F.P.,** opérant sur une alumine fluorée.

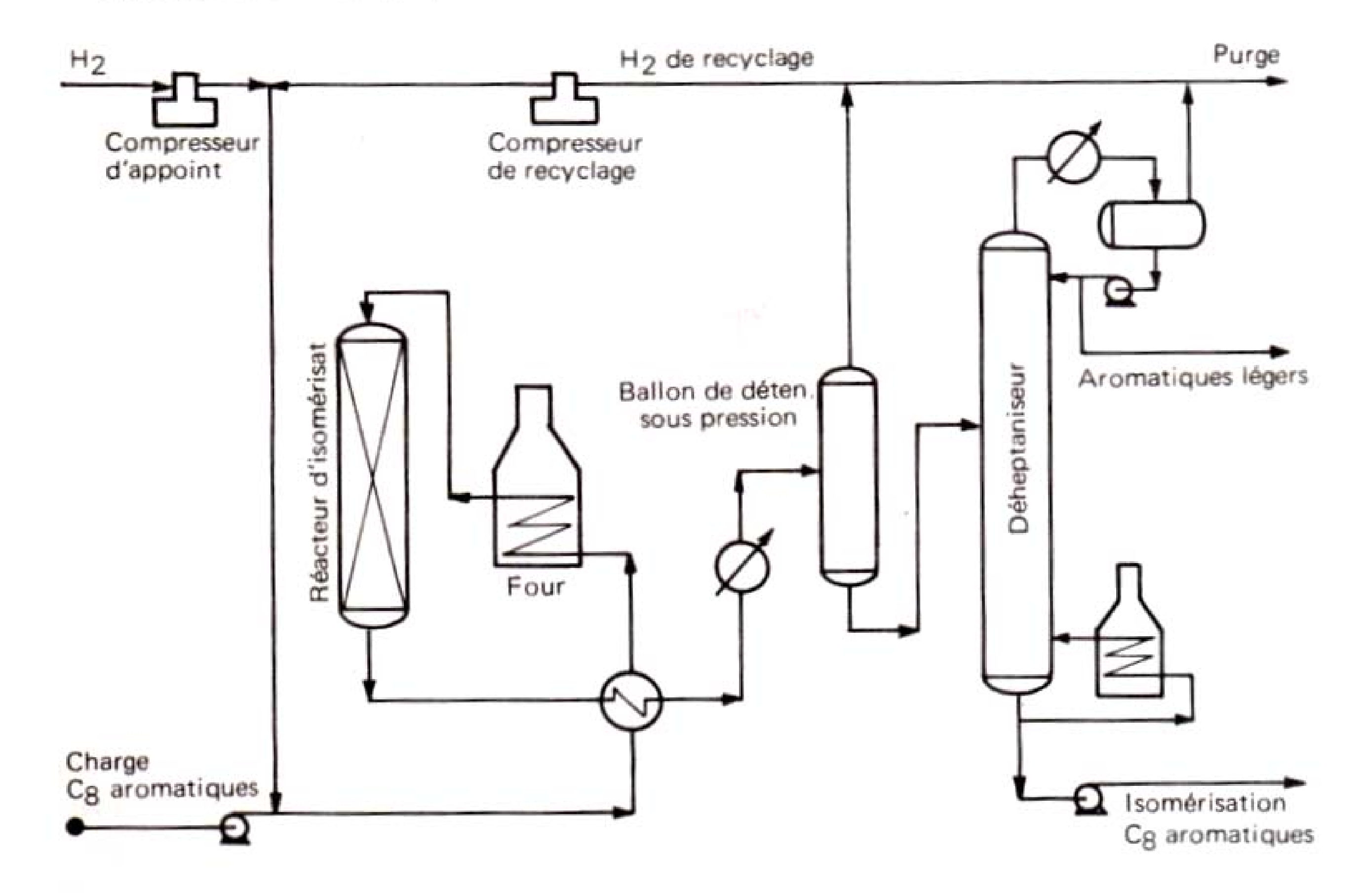


Fig. IV.23. Isomérisation des C_8 aromatiques. Procédé Octafining.

Tableau IV.15 b

Performances du catalyseur Isomar selon la composition de la charge (1) au réacteur d'isomérisation

Cas	1 (1)		2 (1)		3 (1)		4 (2)	
Composition (% pds)	Charge (3)	Effluent	Charge (3)	Effluent	Charge (3)	Effluent	Charge (3)	Effluent
Paraffines C_1-C_8		1,4		1,2		1,8		
Napthènes C_5-C_7		0,9		0,9		1,0		
Naphtènes C_8		7,7		7,8		7,5		
Total non-aromatiques	0,1	10,0	0,2	9,9	0,4	10,3	9,6	12,5
Benzène et toluène	–	0,3	0,4	0,4	0,1	0,8	0,6	1,0
C_8 aromatiques	99,9	89,1	99,4	89,3	99,5	88,3	89,8	85,9
C_9 aromatiques	–	0,6	–	0,4	–	0,6	–	0,6
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
p-xylène	12,1	22,7	14,0	22,4	14,3	24,0	2,4	22,2
m-xylène	75,3	57,7	74,0	58,7	73,1	55,5	71,6	54,4
o-xylène	12,6	19,6	12,0	18,9	12,6	20,5	26,0	23,4
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ethylbenzène en % des C_8 aromatiques	5,2	5,8	23,7	17,7	43,2	26,7	18,4	12,8
Ethylbenzène converti en xylènes (%)	–	0	–	33,1	–	45,4	–	56,6
Taux de rétention en C_8 aromatiques (%)	–	96,9	–	97,7	–	96,3	–	96,0

(1) Température moyenne 400° C, V.V.H. = 2 h^{-1}.

(2) Valeurs estimées correspondant à une coupe C_8 aromatique, dont le p-xylène a été séparé par adsorption (Parex) et dont la composition initiale est la suivante : éthylbenzène 18,3 % ; o-xylène 19,9 % ; m-xylène 38,4 % ; p-xylène 18,3 % ; C_9 saturés 5,1 % ; V.V.H. ≃ 2,8 h^{-1}.

(3) Hydrogène non compris.

Une nouvelle génération de systèmes catalytiques à base de métaux précieux est apparue depuis peu. Il s'agit de **platine déposé** sur un support mixte contenant une certaine proportion d'une **zéolite,** probablement la mordénite. Ces catalyseurs sont ceux de l'**«Isolène II»** de Toray, de l'**«Octafining II»** de Engelhard (0–750), de l'**«Aris»** de Veb Leuna Verke (K 8830) ; leur activité est deux fois plus élevée, ce qui permet de doubler la V.V.H. et d'opérer avec un rapport molaire H_2/hydrocarbures de 4 au lieu de 8 à 10.

Le schéma de principe du fonctionnement des installations est sensiblement le même d'une technique à l'autre : figure IV.23, relative au procédé Octafining. La coupe C_8 à traiter et l'hydrogène sont préchauffés par échange thermique avec l'effluent du réacteur et passage dans un four. Les produits de la réaction après refroidissement subissent une détente sous pression, afin de permettre le recyclage de l'hydrogène qui est préalablement purgé, puis recomprimé. Une distillation sépare ensuite les hydrocarbures légers.

Les tableaux IV.15 a et b donnent un aperçu des performances du procédé Octafining et du catalyseur Isomar pour différentes teneurs de la charge en éthylbenzène.

c) Les catalyseurs à base de métaux non nobles

Ils sont apparus plus récemment sur le marché. Dérivés des catalyseurs utilisés en hydrocraquage, ils sont contrôlés par une pression d'hydrogène, comme les systèmes à base de métaux nobles. L'éthylbenzène peut donc être théoriquement transformé ; en fait, il n'est que faiblement converti et n'est ni isomérisé, ni craqué. D'une manière générale, la quantité de sous-produits formés est de l'ordre du pourcent.

Le catalyseur est régénérable, mais peut être employé plus d'un an sans régénération. La température en début de cycle atteint **370° C** ; elle est progressivement augmentée, jusqu'à **450° C** en fin de cycle, pour maintenir l'activité du système catalytique. La pression est comprise entre **1,5 et 3,0.10^6 Pa abs.,** la V.V.H. entre 0,5 et 3 h^{-1} et le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures à l'entrée du réacteur entre 3 et 8.

Le principe de fonctionnement d'une installation est sensiblement le même qu'avec les catalyseurs contenant des métaux nobles.

Les principaux procédés proposés industriellement sont les suivants :
- **L'«Isoforming» de Esso Research and Engineering.**
- **L'«Isomar» de U.O.P.**
- **L'«Isolène I» de Toray.**

Dans ces deux derniers cas, selon la teneur de la charge en éthylbenzène, il est fait appel à l'un ou l'autre des deux types de catalyseurs proposés, comportant des métaux nobles ou non nobles.

IV.2.3. Données économiques

Les tableaux IV.16 a et b fournissent diverses informations économiques, d'une part sur les procédés d'isomérisation employant des catalyseurs à base de métaux nobles,

d'autre part sur des techniques opérant en l'absence d'hydrogène : procédé Maruzen en particulier, pour lequel ne sont disponibles que des données relatives à l'ensemble cristallisation–isomérisation, le plus souvent.

Tableau IV.16 a

Isomérisation des xylènes. Bilans matières
Procédés opérant en présence de métaux nobles

Procédé d'isomérisation	Octafining		Isomar		Isolène		–	
Société détentrice du procédé	Arco		U.O.P.		Toray		I.F.P.	
Technique associée de séparation du p-xylène	Cristallisation		Parex		Aromax		Cristallisation	
Capacité de production de l'installation complète (t/a) :								
p-xylène	100 000		100 000		100 000		300 000	
o-xylène	25 000		25 000		25 000		–	
Bilan matières par tonne de p- et o-xylènes								
Charge coupe C_8 : (1) à la boucle (2) à l'isomérisation :	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Quantité (t)	1,55	3,80	1,20	4,00	1,15	3,80	1,10	7,70
Composition (% pds) :								
Ethylbenzène	19,2	–	18,3	16,5	18,3	16,5	11,0	12,6
o-xylène	21,0	–	19,9	19,1	19,9	19,1	19,0	21,8
m-xylène	40,2	–	38,4	52,4	38,4	52,4	45,2	52,0
p-xylène	19,1	–	18,3	1,8	18,3	1,8	19,9	8,0
Divers	0,5	–	5,1	10,2	5,1	10,2	4,9	5,6
Gaz hydrogène (t)	0,07		0,11		0,18		0,02	
Coproduits et sous-produits (t) :								
Xylènes en mélange	0,40		–		–		–	
Gaz combustible	0,12		0,29 (gaz combustible et aromatiques lourds)		0,20		0,02	
Aromatiques lourds	0,09				0,09		0,04	
Aromatiques légers	0,06		0,02		0,04		0,15	
Taux de recyclage (rapport recyclage à la boucle/charge fraîche)	≃ 2,75		≃ 3		≃ 3		≃ 7,7	

Tableau IV.16 a (suite)

**Isomérisation des xylènes. Données économiques
Procédés opérant en présence de métaux nobles
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)**

Technologie type	Arco	U.O.P.	Toray	I.F.P.
Investissements :				
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	55	60	65	150
Charges initiales de catalyseur (10^6 FF)				
Support	2,5	2,5	3,0	10,0
Métaux précieux (1)	10,0	2,8	5,0	12,5
Consommations par tonne de p- et o-xylènes :				
Hydrogène (100 %) (kg)	8,5	10	8	12
Catalyseur (FF) (1)	25	6	6	6
Utilités :				
Vapeur HP (t)	–	–	1,0	1,05
Electricité (kWh)	220	60	145	225
Combustible (10^6 kJ)	7,5	3,3	2,5	6,7
Eau de refroidissement (m^3)	6	–	5	8
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	3	3	3	3

(1) Platine à 40 000 F/kg.

Remarques :

a) Selon la teneur en éthylbenzène dans la charge, en première approximation on a en valeurs relatives :

Teneur en éthylbenzène (% pds)	10	20	30
Investissements en limites des unités	0,85	1	1,15
V.V.H. h^{-1}	0,75	1	1,25

b) Lorsqu'à partir d'une même charge (teneur en éthylbenzène 20 % pds) on cherche à produire soit du p-xylène seul ou en mélange o- p-xylènes, on obtient en valeurs relatives :

Rapport o-xylène/p-xylène	1,0	0,25	0
Investissements en limites des unités	0,85	1	1,4

Tableau IV.16 b

Isomérisation des xylènes. Données économiques. «Procédés Maruzen»
Capacité de production : 100 000 t/a de p-xylène
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Teneur de la charge en éthylbenzène (% pds)	5	20
Investissements :		
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	50	85
Charges initiales de catalyseurs (10^6 FF)	1,5	2,0
Bilan matières par tonne de p-xylène :		
Charge coupe C_8 (t) :		
à l'isomérisation	7,3	7,6
à la boucle	1,17	1,22
Gaz combustible (t)	0,015	0,025
Aromatiques lourds (t)	0,10	0,12
Aromatiques légers (t)	0,14	0,20
Consommations par tonne de p-xylène :		
Catalyseur (FF)	25	30
Utilités :		
Vapeurs BP (t)	(–) 2,0	(–) 2,1
Vapeurs MP (t)	1,30	1,35
Electricité (kWh)	45	65
Combustible (10^6 kJ)	0,01	0,02
Eau de refroidissement (m^3)	25	25
Eau de procédé (m^3)	0,15	0,15
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	3	3

IV.3. LA «DISMUTATION» DU TOLUENE

Cette technique, dont le développement industriel est récent, permet d'accroître, aux dépens du toluène, la disponibilité en benzène et en mélange de xylènes ; associée à la séparation du p-xylène par cristallisation ou adsorption et à l'isomérisation, elle assure la production de quantités supplémentaires d'o-xylène et de p-xylène sans augmenter le tonnage de reformat à traiter.

IV.3.1. Les réactions

Industriellement, la réaction de **disproportionnation** du toluène est réalisée soit en phase vapeur, soit en phase liquide, en présence d'un catalyseur solide.

Les systèmes catalytiques employés sont à l'origine du type Friedel-Crafts, silice-alumines, bifonctionnels ou zéolites.

La réaction principale est la suivante :

$$2C_6H_5CH_3 \rightleftarrows C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2 \qquad \Delta H^o_{298} \cong 0{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Lorsque les triméthylbenzènes sont également présents dans la charge, il se produit simultanément la réaction de **transalkylation** suivante :

$$C_6H_5CH_3 + C_6H_3(CH_3)_3 \rightleftarrows 2C_6H_4(CH_3)_2$$

Cette transformation peut être mise à profit pour ajuster le rapport benzène/xylènes en introduisant des aromatiques en C_9, séparés par ailleurs lors du traitement de la coupe C_8 aromatique.

Bien que l'hydrogène ne soit pas théoriquement nécessaire, sa présence limite la formation de coke, en particulier pour les opérations en phase vapeur. Ces dépôts de coke sur le catalyseur nécessitent d'en effectuer la régénération et par conséquent d'opérer par cycles.

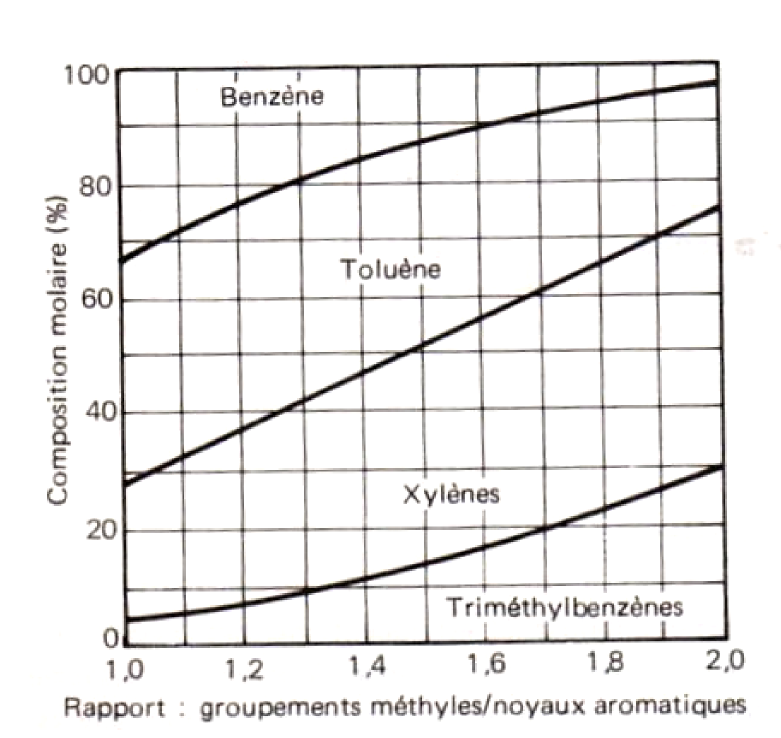


Fig. IV.24. Composition molaire à l'équilibre à 750° K des méthylbenzènes.

Plusieurs réactions secondaires peuvent aussi intervenir :

- La désalkylation du toluène en benzène et méthane.
- La disproportionnation des xylènes en toluène et triméthylbenzènes, lorsque la teneur en C_9 aromatiques est initialement faible.
- La disproportionnation des triméthylbenzènes en xylènes et durène (tétraméthyl-1, 2, 4, 5 benzène).

D'un point de vue thermodynamique, la figure IV.24 traduit l'évolution, selon la nature de la charge, de la composition molaire à l'équilibre à 750° K du mélange

des méthylbenzènes produits. La variable est en fait le rapport entre les groupements méthyles et les noyaux benzéniques initiaux, comprise entre 1,0 pour le toluène seul et 2,0 pour les xylènes.

D'après la figure IV.24, dans le cas du toluène pur, la teneur résiduelle en ce constituant dans le mélange obtenu est à l'équilibre de 42 % ; par suite, sa conversion maximale par passe est nécessairement inférieure à 58 %, ce qui nécessite pour les unités de recycler des volants importants de réactif non transformé.

Dans le calcul, il n'est pas tenu compte de l'influence des groupements éthyles (éthylbenzène et éthyltoluène) ; leur présence ne modifie pas sensiblement les compositions à l'équilibre.

IV.3.2. Les procédés

Il existe actuellement trois techniques principales déjà industrialisées ou en voie de l'être.

Deux d'entre elles opèrent en phase vapeur, l'autre en phase liquide.

IV.3.2.1. Les procédés de dismutation du toluène en phase vapeur

Ce sont :

- Le procédé **«xylène plus» d'Atlantic Richfield (Arco)**, exploité depuis 1968 à Houston (Texas).
- Le procédé **«Tatoray» de Toyo Rayon,** commercialisé avec l'assistance de **U.O.P.**

Dans la technique développée par Arco, la transformation a lieu en l'absence d'hydrogène, à une pression proche des conditions atmosphériques **(0,2.10^6 Pa abs.)** et à une température progressivement croissante au cours du cycle de **480 à 520° C.** Par suite, le catalyseur qui, du type de ceux employés en craquage catalytique est une **silico-alumine modifiée** mais ne comportant pas de métal noble, est rapidement empoisonné par le coke ; il doit être fréquemment régénéré ; aussi, la technologie employée est-elle celle du lit mobile.

Dans le procédé Tatoray, le rapport molaire H_2/hydrocarbures à l'entrée du réacteur est compris entre 5 et 20 et la concentration en hydrogène dans les gaz de recyclage supérieure à 70 % volume. Le catalyseur, appelé T 81, est une **zéolite** comportant un métal de transition ; il travaille sous **3,0 à 4,0.10^6 Pa abs.**, à une température de l'ordre de **410° C** en début de cycle et de **470° C** en fin ; les régénérations, effectuées par combustion des dépôts de coke par un mélange 98–2 % volume d'azote et d'oxygène, sont, de par la présence de l'hydrogène, moins fréquentes et la durée de vie globale du catalyseur dépasse 2 ans ; par ailleurs, il est possible d'opérer en lit fixe. Enfin, l'existence de groupements éthyles peut avoir une influence néfaste sur l'activité du catalyseur.

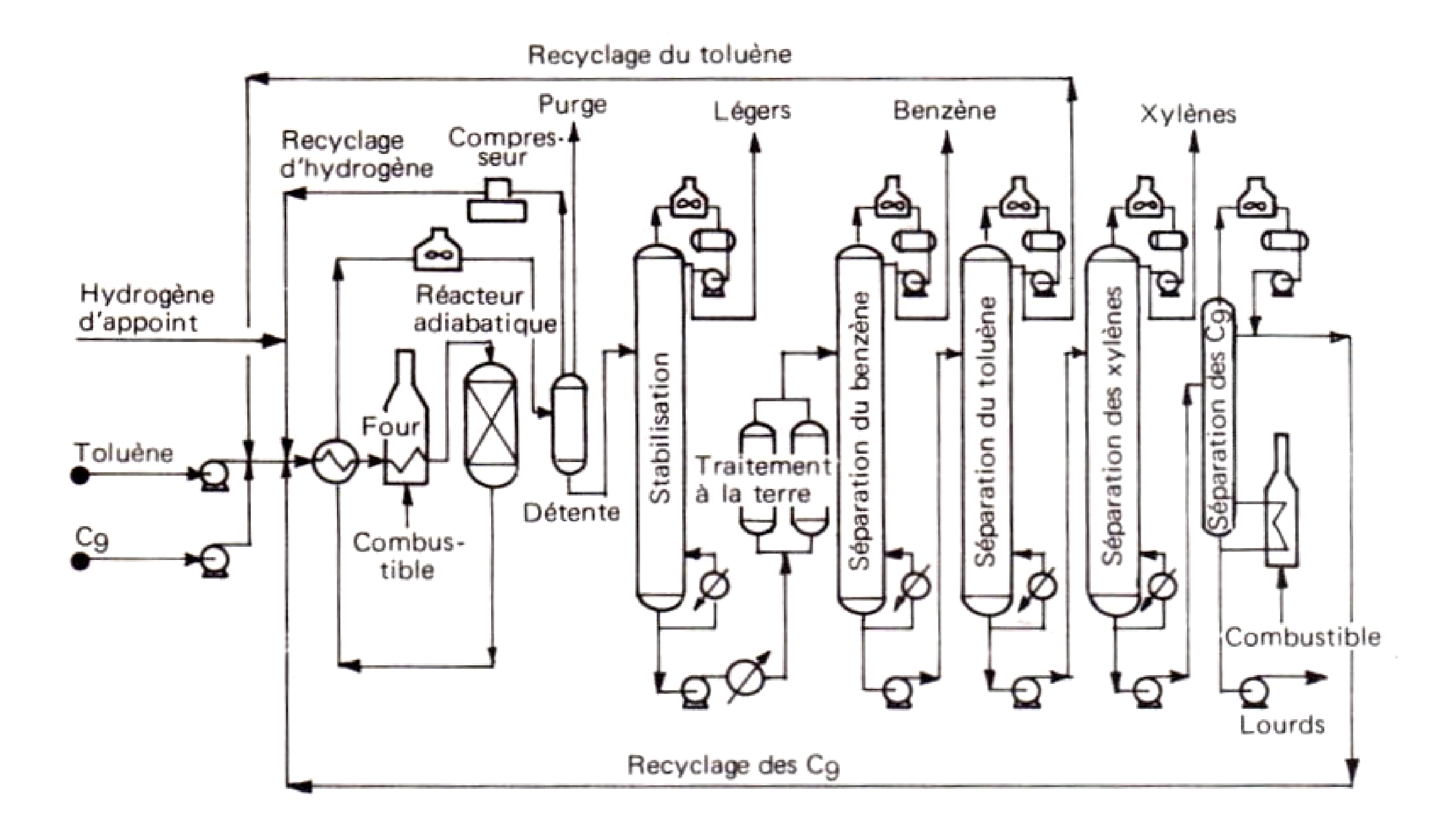


Fig. IV.25. Dismutation du toluène. Procédé Tatoray.

Dans ces deux versions, le schéma de principe (Fig. IV.25) de la transformation est le suivant :

— La charge de toluène frais et recyclé, à laquelle sont adjoints l'hydrogène de recyclage et celui d'appoint, est préchauffée par échange thermique avec l'effluent du réacteur puis passage dans un four. Les produits obtenus, préalablement refroidis, sont tout d'abord soumis à une détente qui permet de séparer le gaz hydrogéné et de le recycler après purge et recompression. Le train de séparation comporte ensuite une colonne de stabilisation, puis la distillation du benzène, avec si besoin est un traitement à la terre, celles du toluène et des xylènes ; les triméthylbenzènes non transformés peuvent être également récupérés afin de les recycler et de les joindre à une charge fraîche de C_9 aromatiques, elle-même ajoutée à celle du toluène.

— Le rendement de l'opération atteint selon le procédé et dans les cas les plus favorables 95 à 97 % molaire en benzène et xylènes. En pratique, il se situe plutôt aux environs de 90 à 92 % molaire.

— En mettant à profit la transalkylation des triméthylbenzènes, il est possible en théorie de faire varier le rapport xylènes/benzène dans de très larges proportions et d'ajuster ainsi la production des installations aux besoins du marché. Le rendement maximal en xylènes, soit près de 40 % (molaire) dans l'effluent du réacteur, est obtenu pour une concentration initiale en triméthylbenzènes de l'ordre de 50 %.

IV.3.2.2. La dismutation du toluène en phase liquide

Certaines zéolites présentent des qualités particulières pour le traitement des aromatiques. La société Mobil Chemical les utilise comme catalyseurs (dénommés AP) pour réaliser dans des conditions opératoires modérées la réaction de disproportion du benzène : procédé **Mobil L.T.D.** (Low Temperature Disproportionation).

La transformation a lieu en phase liquide, **en l'absence d'hydrogène,** sous une pression de **$4{,}5.10^6$ Pa abs.,** à une température que l'on augmente progressivement au cours du temps, pour maintenir le niveau d'activité du catalyseur, de **260 à 315° C.**

Le système catalytique, qui opère avec une V.V.H. de 1,5 h^{-1}, a une durée de vie globale de 1,5 an.

Des régénérations intermédiaires, peu fréquentes, sont nécessaires pour éliminer par combustion contrôlée les dépôts de coke formés ; on y procède lorsque la température de réaction atteint 315° C.

Le schéma du procédé est dans son principe analogue à ceux des techniques travaillant en phase vapeur,.avec la possibilité d'effectuer ou non le recyclage des triméthylbenzènes. Le rendement en aromatiques de l'opération est supérieur à 95 % molaire.

IV.3.3. Données économiques

La dismutation du toluène s'apparente sur les plans techniques et économiques à l'hydrodésalkylation.

Elle offre les avantages suivants :

- Production simultanée et flexible de benzène et de xylènes.
- Rendements en aromatiques supérieurs.
- Consommation nulle ou faible d'hydrogène, ce qui entraîne des frais de compression (investissement et dépense d'énergie) plus faibles.
- Conditions opératoires plus modérées en température et pression.

Elle présente par contre les inconvénients suivants :

- Recirculation de volumes importants de toluène non transformé, ce qui accroît les investissements.
- Train de séparation plus complexe.

Le tableau IV.17 donne un aperçu des caractéristiques économiques des procédés Tatoray et Arco.

Tableau IV.17

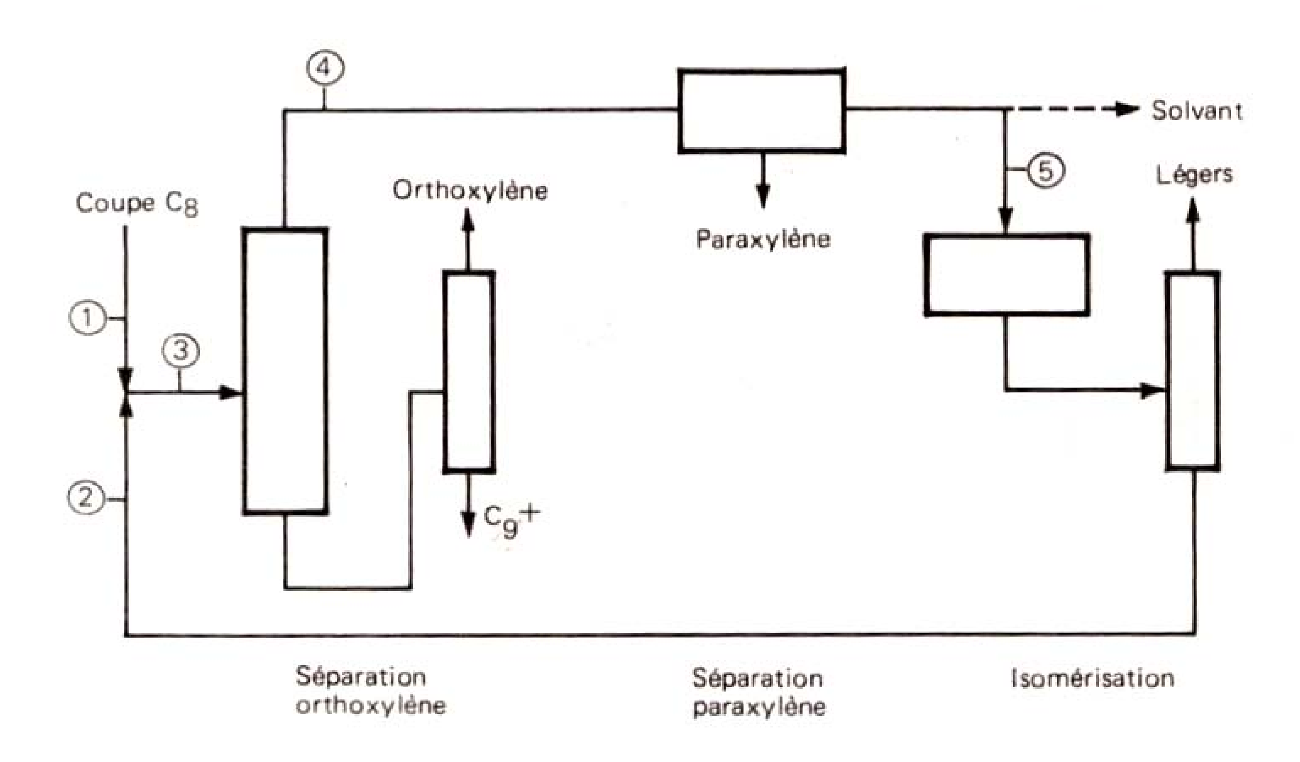
Dismutation du toluène. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Procédé	Tatoray		Arco		
% molaire de C_9 aromatiques dans la charge	4	20	0	40	60
Rapport molaire xylènes/benzène	1	2	1	5	7,5
Capacité de charge (t/a)	100 000	135 000	100 000	190 000	300 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	60	80	75	90	100
Charges initiales de catalyseur (10^6 FF)	4,0 (1)	5,0 (1)	1,8	2,0	2,5
Bilan matières :					
Charge :					
Toluène (t)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
C_9 aromatiques (t)	0,050	0,330	–	0,870	1,960
Hydrogène d'appoint (100 %) (kg)	5	5	–	–	–
Produits :					
Benzènes (t)	0,425	0,345	0,390	0,225	0,250
Xylènes (t)	0,585	0,940	0,530	1,520	2,550
C_9 aromatiques (kg)	15	25	45	30	45
Légers (kg)	30	25	35	95	115
Consommations par tonne de toluène de charge :					
Utilités :					
Vapeur (t)	1,5	2,1	–	–	–
Electricité (kWh)	120	170	70	95	125
Combustible (10^6 kJ)	2,9	4,6	7,1	10,0	15,5
Eau de refroidissement (m^3)	3	4	110	180	245
Catalyseur (FF)	10	10	5	6	8
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	2	2	2	2	2

(1) Durée de vie estimée : 3 ans.

V. LA BOUCLE AROMATIQUE. BILAN SIMPLIFIE

Les schémas de production présentés dans le paragraphe I peuvent comporter une boucle aromatique qui maximise la production d'o- et de p-xylènes au détriment du m-xylène. Les deux variantes de la figure IV.2 sont reprises dans les figures IV.26 a et b, où ne sont représentées que les unités de la boucle aromatique. L'ensemble est précédé ou non d'une séparation de l'éthylbenzène, selon les besoins.



Bilan (charge = 1)					
Ligne	1	2	3	4	5
EB	x_E	q_E	$x_E + q_E$	$x_E + q_E$	$x_E + q_E$
OX	x_O	$0{,}22\, q_X$	$x_O + 0{,}22\, q_X$	$(x_O + 0{,}22\, q_X)\,(1 - \rho_O)$	$(x_O + 0{,}22\, q_X)\,(1 - \rho_O)$
PX	x_P	$0{,}22\, q_X$	$x_P + 0{,}22\, q_X$	$x_P + 0{,}22\, q_X$	$(x_P + 0{,}22\, q_X)\,(1 - \rho_P)$
MX	x_M	$0{,}56\, q_X$	$x_M + 0{,}56\, q_X$	$x_M + 0{,}56\, q_X$	$x_M + 0{,}56\, q_X$
Total	1	$q_E + q_X$	$1 + q_E + q_X$	$1 + q_E + q_X - \dfrac{Q_O}{Q_i}$	$1 + q_E + q_X - \dfrac{Q_O + Q_P}{Q_i}$

Fix. IV.26 a. Boucle aromatique. Variante A.

V.1. DONNEES ET PARAMETRES DU BILAN

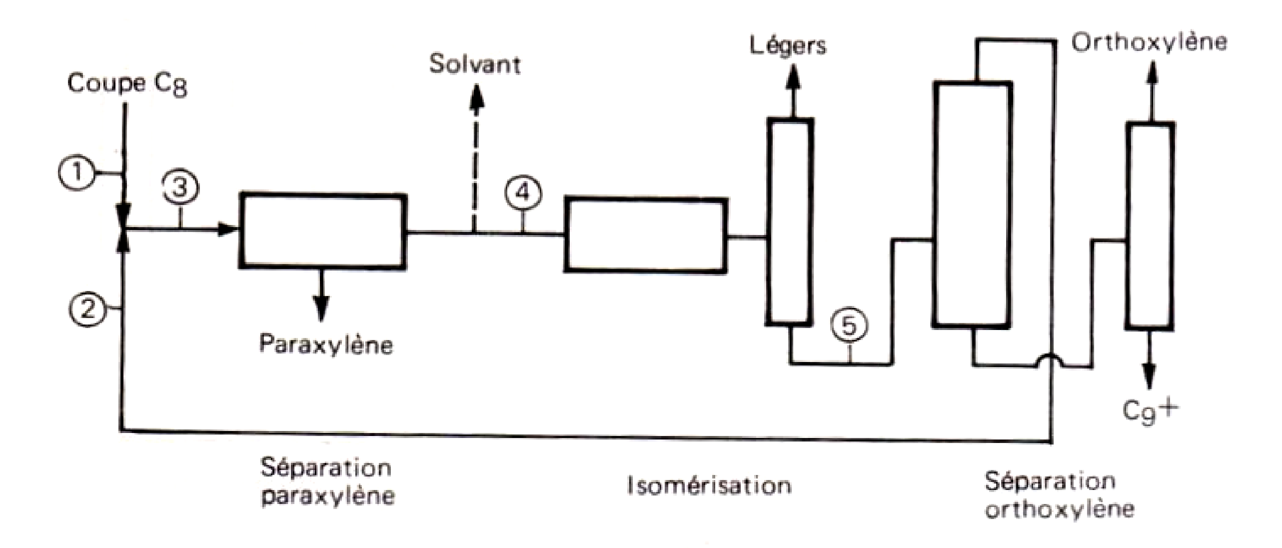
Il s'agit d'assurer les productions suivantes :

- Q_O : o-xylène
- Q_P : p-xylène
- Eventuellement S : solvants.

On suppose connue la charge à l'entrée de la boucle, soit :

- X_E : % poids éthylbenzène
- X_O : % poids o-xylène
- X_P : % poids p-xylène
- X_M : % poids m-xylène.

On néglige les teneurs résiduaires en C_9+ et non-aromatiques.



Bilan (charge = 1)					
Ligne	1	2	3	4	5
EB	X_E	q_E	$X_E + q_E$	$X_E + q_E$	q_E
OX	X_O	$0{,}22\, q_X (1 - \rho_O)$	$X_O + 0{,}22\, q_X (1 - \rho_O)$	$X_P + 0{,}22\, q_X (1 - \rho_O)$	$0{,}22\, q_X$
PX	X_P	$0{,}22\, q_X$	$X_P + 0{,}22\, q_X$	$(X_P + 0{,}22\, q_X)(1 - \rho_P)$	$0{,}22\, q_X$
MX	X_M	$0{,}56\, q_X$	$X_M + 0{,}56\, q_X$	$X_M + 0{,}56\, q_X$	$0{,}56\, q_X$
Total	1	$q_E + q_X - \dfrac{Q_O}{Q_i}$	$1 + q_E + q_X - \dfrac{Q_O}{Q_i}$	$1 + q_E + q_X - \dfrac{Q_O + Q_P}{Q_i}$	$q_E + q_X$

Fig. IV.26 b. Boucle aromatique. Variante B.

Deux paramètres principaux déterminent la production :

- ρ_P : rendement en p-xylène de l'opération de séparation : il dépend du procédé employé (adsorption, cristallisation) et sa valeur peut être déterminée en conséquence.
- ρ_O : rendement en o-xylène de l'opération de distillation : ce dernier paramètre dépend essentiellement du rapport Q_O/Q_P et il est calculé par bilan.

Deux autres paramètres permettent d'ajuster le bilan :

- Q_i : la quantité de coupe C_8 envoyée à la boucle.
- R : l'effluent de l'isomérisation recyclé.

Pour simplifier l'écriture, on considère la quantité réduite r de recyclage, elle-même divisée en deux parties :

- q_E : quantité réduite d'éthylbenzène recyclé
- q_X : quantité réduite de xylènes recyclés

et correspondant à un appoint de coupe C_8 de charge égal à 1.

V.2. HYPOTHESES POUR LE BILAN AUTOUR DE L'ISOMERISATION

Le bilan simplifié de l'isomérisation comporte deux termes distincts :

– La conversion de l'éthylbenzène en xylènes α (estimés à 60 %), le reste étant recyclé (q_E).

– L'isomérisation de l'éthylbenzène converti et des xylènes, qui conduit en moyenne à la composition suivante (1) :

. o-xylène 22 % poids
. p-xylène 22 % poids
. m-xylène 56 % poids.

Le rendement de l'isomérisation est de 97 % en xylènes, le reste étant craqué et donnant lieu à la formation de produits plus légers (benzène, gaz).

V.3. PRODUCTION D'O- ET DE P-XYLENES : VARIANTE A

1. Bilan matière (Fig. IV.26 a)

Le bilan est établi pour une quantité unitaire de charge.

(1) Pour plus de précision, se reporter au graphique de la figure IV.21 qui donne la composition à l'équilibre en fonction de la température.

2. Bilan de l'isomérisation

— Conversion de l'éthylbenzène :

$$\text{EB recyclé : } (1 - \alpha)\ (x_E + q_E) = q_E \qquad (1)$$

Par suite :

$$\text{EB converti : } \alpha(x_E + q_E) = x_E \qquad (2)$$

— Isomérisation de l'éthylbenzène converti et des xylènes :

$$[X_E + (X_O + 0{,}22\,q_X)\ (1 - \rho_O) + (X_P + 0{,}22\,q_X)\ (1 - \rho_P) + X_M + 0{,}56\,q_X]\,.\,0{,}97 = q_X \qquad (3)$$

3. Productions relatives d'o.x et de p.x

$$(X_O + 0{,}22\,q_X)\ .\ \rho_O/(X_P + 0{,}22\,q_X)\ .\ \rho_P = Q_O/Q_P \qquad (4)$$

4. Résolution du système d'équations

— L'équation 2 donne q_E.

— Les équations 3 et 4 contiennent deux inconnues ρ_O et q_X. Elles sont du deuxième degré, mais le produit $(X_O + 0{,}22\ q_X)\ .\ \rho_O$ peut être éliminé entre les deux équations : il reste une équation pour q_X.

— L'équation 4 donne ρ_O.

— La production de p-xylène $Q_P = Q_i\ (x_P + 0{,}22\,q_X)\ .\ \rho_P$ permet de calculer Q_i.

— Le recyclage est $R = Q_i\ .\ r = Q_i\ .\ (q_E + q_X)$.

V.4. PRODUCTION D'O- ET DE P-XYLENES : VARIANTE B

La figure IV.26 b fournit le bilan matière.

Les équations 1 et 2 restent inchangées.

Les équations 3 et 4 deviennent :

$$[X_E + (X_O + 0{,}22\,q_X)\,(1 - \rho_O) + (X_P + 0{,}22\,q_X)\ (1 - \rho_P) + X_M + 0{,}56\,q_X]\ .\ 0{,}97 = q_X \qquad (3')$$

$$0{,}22\,q_X\ \rho_O/(X_P + 0{,}22\,q_X)\ \rho_P = Q_O/Q_P \qquad (4')$$

Le processus de résolution est le même que précédemment.

La différence entre les deux variantes porte sur la séparation de l'o-xylène qui se fait sur une charge moins importante, mais avec un rendement plus élevé. Cette variante est particulièrement intéressante lorsque la demande en o-xylène est très inférieure à la demande en p-xylène. On a alors intérêt à isomériser au maximum l'o-xylène en p-xylène et à ne passer à la distillation qu'une partie de l'effluent d'isomérisation.

Remarque :

Les calculs précédents sont valables pour les situations rencontrées habituellement, où la demande en p-xylène est supérieure à la demande en o-xylène.

Dans le cas contraire, on peut aboutir à une valeur de ρ_O supérieure à 1. On se fixe alors la valeur maximale de ρ_O techniquement possible et l'on cherche la valeur de ρ_P qui permet d'ajuster le bilan.

Les valeurs basses de ρ_O ou de ρ_P peuvent correspondre soit à une marche à faible rendement, soit à la dérivation d'une partie de l'effluent, qui ne passera donc pas par l'unité de séparation.

VI. USAGES ET PRODUCTEURS

Les tableaux IV.18 et IV.19 fournissent un aperçu des spécifications commerciales moyennes du benzène, du toluène et des xylènes en mélange ou séparés.

Les tableaux IV.20, IV.21 et IV.22 précisent pour leur part les usages, l'origine, ainsi que les productions, capacités et consommations en 1981 pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon pour ces divers produits.

Tableau IV.18.

Spécifications commerciales moyennes des BTX

	Benzène	Toluène	Xylènes en mélange	
Intervalle de distillation (° C)	0,6–0,8	0,6–0,8	5	10
Point de fusion (° C)	5,4–5,5	–	–	–
Densité (15,5/15,5° C)	0,883–0,886	0,869–0,872	0,860–0,870	0,860–0,875
Couleur (Pt–Co) maxi.	20	20	20	20
Acid wash color maxi.	2	2	6	6
Acidité libre	néant	néant	néant	néant
Soufre total (ppm) maxi.	1	4	10–15	10–15
H_2S	néant	néant	néant	néant
Non-aromatiques (% pds) maxi.	0,2	0,2	–	–
Benzène/toluène (% pds) maxi.	0,05	0,2	–	–
Aromatiques en C_8 (% pds) maxi.	–	0,02	–	–
Résidu (mg/100 ml) maxi.	2	5	10	10

Tableau IV.19

Spécifications commerciales moyennes des xylènes

	o-xylène		p-xylène		m-xylène
Pureté (% pds)	96,0	99,0	99,1	99,4	95,4
Intervalle de distillation (° C)	2	1	1	1	1
Point de fusion (° C)	–	– 25,5	–	13,1	–
Densité (15,5/15,5° C)	≃ 0,885	0,882–3	0,867–8	0,865–6	≃ 0,869
Couleur (Pt–Co) maxi.	20	20	20	20	20
Acid wash color maxi.	2	2	1	1	–
Indice de brome maxi.	200	200	200	200	–
Soufre total (ppm) maxi.	10–15	10–15	10–15	10–15	10–15
Acidité libre	néant	néant	néant	néant	néant
Corrosion à la lame de cuivre	néant	néant	néant	néant	passable
Aromatiques en C_8 (% pds) maxi.	3,0	0,9 (Aromatiques en C_8 + Autres aromatiques)	0,8	0,55	4,4 (Aromatiques en C_8 + Autres aromatiques)
Autres aromatiques (% pds) maxi.	0,8		0,1 (Autres aromatiques + Non-aromatiques)	0,05	
Non-aromatiques (% pds) maxi.	0,2	0,1			0,2

Tableau IV.20

Production et consommation de benzène en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Ethylbenzène (styrène)	48	57	50
Cumène (phénol)	18	19	13
Cyclohexane	15	10	25
Alkylbenzènes	5	4	4
Nitrobenzène (Aniline)	7	5	3
Anhydride maléique	3	3	2
Divers	4	2	3
Total	100	100	100
Origine (% produits)			
Vapocraquage	45	23	51
Hydrodésalkylation	28	31	9
Reformage catalytique	17	37	22
Charbon	10	9	18
Total	100	100	100
Production : 10^6 t/a	3,7	4,5	1,9
Capacités : 10^6 t/a	6,8	6,9	3
Consommation : 10^6 t/a	4,2	4,1	2

Tableau IV.21

Production et consommation de toluène en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Essence	51	93	69
Chimie	49	7	31
Total	100	100	100
Usages chimiques (% produits)			
Hydrodésalkylation	34	55	22
Solvants	27	26	40
Toluène diisocyanates	10	7	6
Phénol (crésol)	12	–	8
Caprolactame	4	–	–
Divers (nitrotoluène, etc.)	13	12	24
Total	100	100	100
Origine (% produits)			
Vapocraquage	49	7	38
Reformage catalytique	38	90	52
Charbon	3	1	10
Coproduit du styrène	–	2	–
Extraction mélange	10	–	–
Total	100	100	100
Production : 10^6 t/a	1,3	4,7	0,8
Capacités : 10^6 t/a	1,7	5,5	1,6
Consommation chimique : 10^6 t/a	1,7	4,4	0,8

Tableau IV.22

Production et consommation des xylènes en mélange, de l'o-xylène et du p-xylène en 1981

	Europe de l'Ouest			Etats-Unis			Japon		
Usages (% produits) des xylènes en mélange									
Solvants	16			8			12		
Isomères	70			77			75		
Disponibilité pour essence	14			15			13		
Total	100			100			100		
Origine (% produits) des xylènes en mélange									
Reformage catalytique	89			99			77		
Vapocraquage et dismutation	10			1			21		
Charbon	1						2		
Total	100			100			100		
	Xylènes en mélange	p-xylène	o-xylène	Xylènes en mélange	p-xylène	o-xylène	Xylènes en mélange	p-xylène	o-xylène
Production : 10^6 t/a	2,20	0,75	0,50	4,40	1,70	0,43	0,97	0,63	0,17
Capacités : 10^6 t/a	2,30	1,10	0,69	4,80	1,90	0,65	1,60	0,65	0,26
Consommation : 10^6 t/a	1,70	0,76	0,56	3,50	1,60	0,28	1,10	0,69	0,20

L'o-xylène est utilisé à 99 % pour la synthèse de l'anhydride phtalique, le 1 % restant se répartit entre les solvants, additifs pour lubrifiants et bactéricides.

Aux Etats-Unis, le p-xylène est transformé à 55 % en téréphtalate de diméthyle et à 45 % en acide téréphtalique.

Chapitre V

L'ACETYLENE

I. CONSIDERATIONS THEORIQUES

L'acétylène HC≡CH (d_4^{20} = 1,089, $E_{1,013}$ = 87,8° C) est un gaz inflammable, soluble dans l'acétone et dans nombreux solvants polaires. C'est un composé instable dont la décomposition explosive peut se produire spontanément lorsque sa pression partielle dans un mélange dépasse 0,14.10^6 Pa abs.

L'acétylène est de tous les composés hydrocarbonés celui dont la formation est la plus **endothermique.** Si l'on se rapporte à la figure II.1 (voir chapitre II), on constate qu'il est thermodynamiquement possible de le préparer à partir de tous les hydrocarbures saturés ou oléfiniques, ceux-ci devenant instables par rapport à lui lorsqu'on dépasse 1 200° K.

I.1. ASPECTS THERMODYNAMIQUES

La synthèse de l'acétylène est dominée par trois problèmes principaux liés à ses propriétés thermodynamiques.

I.1.1. Le choix de la matière première

On peut produire l'acétylène à partir de charbon ou à partir d'hydrocarbures. La voie ex charbon en passant par le carbure de calcium était la seule pratiquée industriellement jusqu'à la fin des années 30, à une époque où l'acétylène était le produit de base de l'industrie chimique organique. Depuis 1940 environ, le méthane et d'autres hydrocarbures se sont substitués au charbon. Le méthane est une matière première largement disponible ; l'éthane, le propane et le butane sont plus avantageusement transformés en oléfines correspondantes qu'en acétylène.

Par ailleurs, comme l'indique le tableau V.1, le rendement en acétylène décroît à mesure que la masse moléculaire de l'hydrocarbure augmente ; la quantité de chaleur nécessaire diminue aussi, mais cet avantage s'accompagne de difficultés d'ordre cinétique : en particulier il se forme de nombreux sous-produits.

Tableau V.1

Production d'acétylène à partir d'hydrocarbures légers
(Réacteur autothermique à l'oxygène, préchauffage : 400° C)

Nature de la charge	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
Rendement en acétylène :			
% pds de l'hydrocarbure non brûlé	55	48	40
% pds de la charge	23	26	24
Chaleur de réaction (kJ/mol C_2H_2)	418	334	318
Chaleur sensible des réactifs (kJ/mol C_2H_2)	920	552	527
Chaleur totale (kJ/mol C_2H_2)	1 338	886	844
Rapport molaire O_2/C_2H_2	3,9	3,1	2,6

I.1.2. **Le transfert de l'énergie nécessaire à la réaction**, au niveau thermique élevé défini par la thermodynamique

L'énergie d'activation de la réaction de formation de l'acétylène étant supérieure à celle de sa réaction de décomposition, on produit d'autant plus d'acétylène que le milieu réactionnel est porté plus rapidement à une température élevée.

Pour ce faire, les moyens de chauffage utilisés sont les suivants :

a) Le contact avec un solide chaud : introduction du gaz dans un tube chauffé extérieurement ou transfert indirect de chaleur par passage sur un solide porté à haute température.

b) La production in situ de gaz de combustion et l'oxydation partielle de la charge.

c) La décharge électrique.

d) L'emploi de fluide plasmogène.

I.1.3. **La réalisation d'un temps de contact très bref,** afin de limiter le processus de décomposition

L'étude de l'évolution dans le temps du mélange réactionnel montre qu'il faut interrompre la réaction afin d'éviter la décomposition de l'acétylène formé. Pour cela, on refroidit rapidement le milieu par injection d'un fluide froid (trempe). Pour que cette opération nécessaire ne se traduise pas par une perte d'énergie trop importante, les techniques récentes cherchent à limiter la baisse du niveau thermique en faisant absorber les calories du système par un hydrocarbure qui, par craquage, puisse fournir des produits valorisables (éthylène). En effet, comme l'illustre la figure V.1, 50 à 60 % de l'énergie fournie dans une unité de production d'acétylène se trouvent dissipés dans l'opération de trempe et peuvent être récupérés à un niveau élevé, à condition de résoudre certains problèmes d'extraction et de purification de l'acétylène.

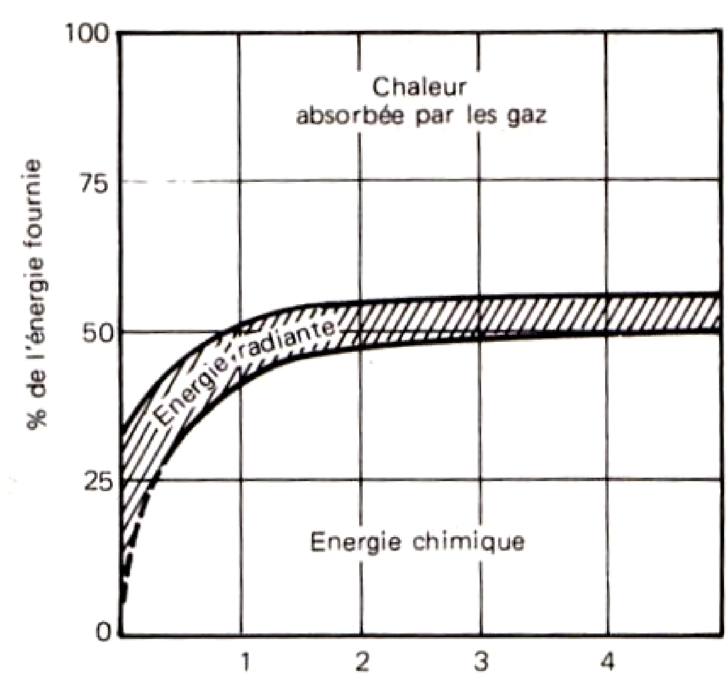


Fig. V.1. Bilan thermique d'un réacteur de production d'acétylène.

I.2. CONSEQUENCES PRATIQUES

Les procédés industriels de fabrication de l'acétylène à partir d'hydrocarbures se distinguent par la technique de chauffage :

— **Procédés thermiques à transfert direct de chaleur :**
. soit à l'arc électrique : Hüls, Dupont,
. soit au plasma : Dupont, Hüls, U.C.C., Cyanamid, etc.

— **Procédés thermiques à transfert indirect :**
. soit grâce à des masses de contact : Wulff,
. soit par de la vapeur d'eau à 2 000° C : Kureha.

— **Procédés autothermiques** dans lesquels la combustion d'une partie de la charge apporte les calories nécessaires à la réaction de craquage du reste de celle-ci. Parmi ces techniques, on peut citer celle de B.A.S.F. (Sachsse Bartholomé) qui part d'essences légères ; les procédés utilisant la flamme submergée : B.A.S.F. à partir de pétrole brut ou S.B.A. à partir de méthane ; enfin, la technologie H.T.P. de Hoechst dans laquelle ce sont les gaz de craquage qui apportent en brûlant les calories nécessaires à la réaction.

II. LA PRODUCTION DE L'ACETYLENE A PARTIR DE CHARBON
Le procédé au carbure de calcium

II.1. LES REACTIONS MISES EN JEU

Selon cette voie, on réduit de la chaux (oxyde de calcium) par du carbone (coke ou anthracite) :

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO \qquad \Delta H^o_{298} = 465 \text{ kJ/mol}$$

On opère entre 2 200 et 2 300° C dans un four électrique.

Le carbure de calcium obtenu est ensuite hydrolysé pour produire l'acétylène :

$$C_2Ca + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -139 \text{ kJ/mol}$$

II.2. DESCRIPTION DU PROCEDE

II.2.1. La fabrication du carbure de calcium

On opère actuellement dans un **four fermé** (1) revêtu intérieurement de **briques réfractaires** et équipé de trois électrodes, fabriquées in situ avec les fines de coke et de chaux du procédé. Ces électrodes sont progressivement introduites dans le mélange chaux-charbon dont elles provoquent la fusion partielle et la réaction mutuelle. Elles sont continues, mais, le plus souvent, comportent une zone creuse permettant l'injection de fines de matières premières provenant de l'alimentation ou du dépoussiérage (usine de Knapsack). Elles sont alimentées en courant alternatif triphasé, sous une tension de 100 à 250 V, avec une densité de courant inférieure à 10 A/cm^2 de surface d'électrode. En raison du mauvais rendement énergétique de la réaction, la consommation d'électricité peut s'élever jusqu'à 3,30 kWh/kg de carbure.

Le carbure de calcium à l'état fondu est coulé par des orifices pratiqués à la base du four. Il est recueilli dans des lingotières, où il se refroidit pendant 1 à 2 h avant d'être démoulé pour être ultérieurement concassé et criblé (Fig. V.2).

La production de carbure de calcium s'accompagne du dégagement d'une quantité importante d'oxyde de carbone (400 Nm^3/t). Ce gaz renferme en moyenne (% volume) : CO : 70, CO_2 : 10, N_2 : 9, H_2 : 7, CH_4 : 2, ainsi que des poussières. Les anciennes installations le brûlaient à la surface du four ; dans les unités modernes, il est utilisé comme combustible dans des installations annexes.

(1) Puissance unitaire moyenne : 50 MW_e, maximale : 70 MW_e.

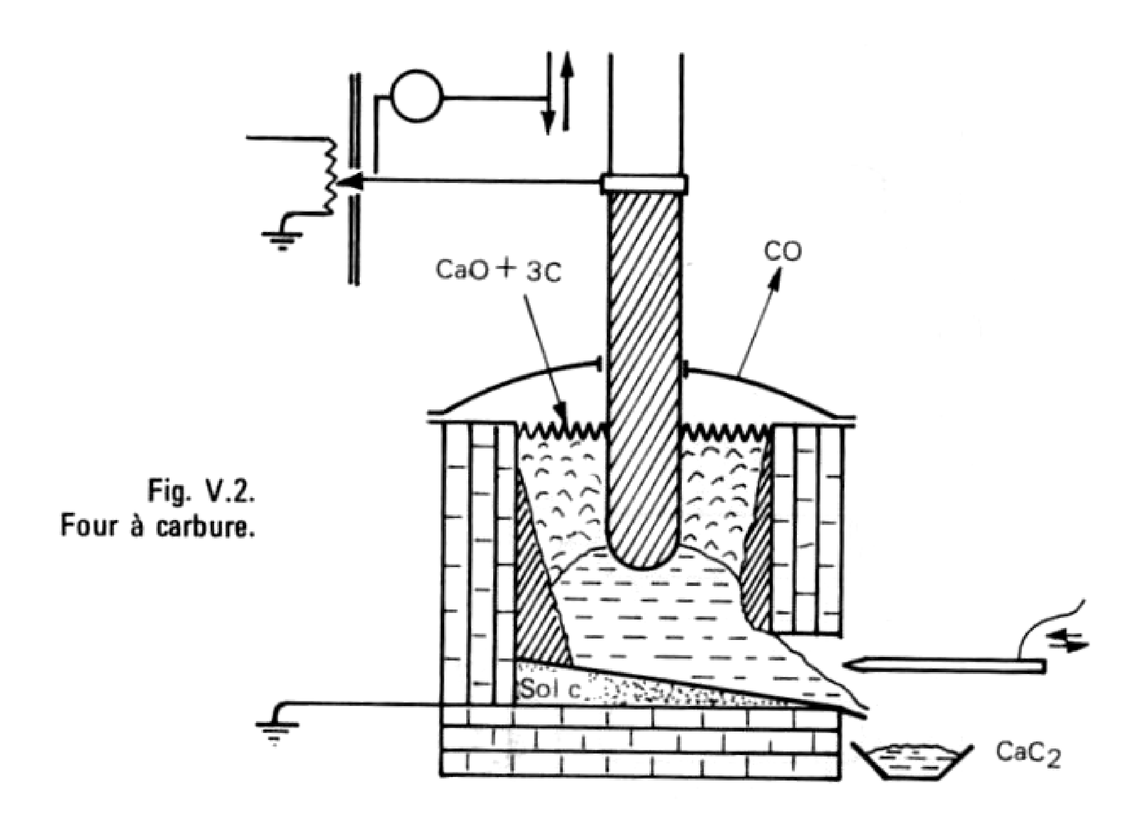


Fig. V.2.
Four à carbure.

II.2.2. L'hydrolyse du carbure de calcium

Cette réaction est **très exothermique** et réclame un contrôle sévère de la température pour éviter la décomposition de l'acétylène. On distingue deux types d'appareils, appelés générateurs humides ou secs, selon que l'on extrait la chaux résiduelle sous la forme d'un lait à environ 10 % poids de chaux ou sous la forme de chaux hydratée sans excès d'eau. Les **générateurs humides** sont surtout utilisés dans la production d'acétylène dissous ; on distingue parmi ceux-ci les dispositifs à chute de carbure dans l'eau, à chute d'eau et à contact. Les **générateurs secs** sont surtout utilisés dans les installations de grande capacité, pour l'industrie chimique ; le rapport pondéral eau/carbure de calcium est d'environ 1,1.

La figure V.3 décrit un procédé de fabrication d'acétylène à partir de carbure de calcium. Celui-ci est introduit à l'aide d'un convoyeur à vis à l'intérieur d'un cylindre horizontal perforé contenu dans une enveloppe concentrique. L'eau est pulvérisée à l'intérieur de la calandre interne. L'acétylène formé est dirigé du convoyeur vers une tour de lavage, où une nouvelle pulvérisation d'eau entraîne la plus grande partie des solides véhiculés par le gaz. La chaux résiduelle et les impuretés du carbure sont entraînées par une vis convoyeuse vers un bac. L'acétylène est refroidi à – 10° C pour condenser la plus grande partie de l'eau. Il est ensuite purifié par contact avec de l'acide sulfurique dilué dans un absorbeur liquide-liquide, puis avec de l'hypochlorite de sodium préparé par action du chlore sur la soude, afin d'éliminer les impuretés. L'acétylène est alors refroidi à 0° C pour effectuer une séparation plus complète de l'eau ; il en renferme cependant encore 0,4 % en

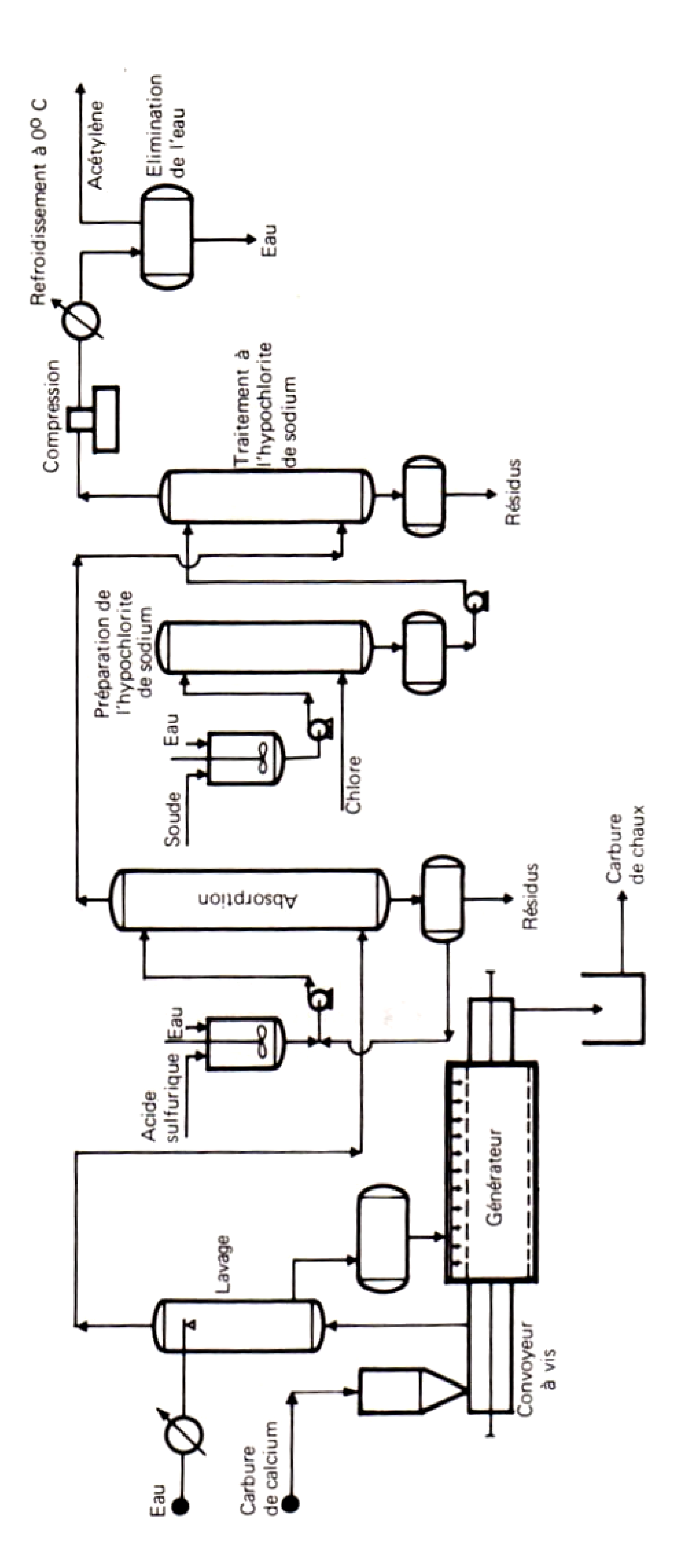


Fig. V.3. Production d'acétylène à partir de carbure de calcium.

poids, ce qui convient pour la plupart de ses usages ; une déshydratation plus poussée peut être obtenue par passage sur silicagel.

La chaux résiduelle peut être valorisée comme engrais ou dans la fabrication du ciment ou encore recyclée dans le procédé. Dans ce dernier cas, elle est portée à 1 100° C grâce aux gaz brûlés du four électrique, puis, après refroidissement vers 180° C, on en élimine les particules de fer dans un séparateur magnétique. Le recyclage ne peut cependant pas être complet car il conduit à une accumulation des impuretés dans le four électrique ; on le limite à une valeur comprise entre 40 et 60 % poids de la chaux produite.

La fabrication d'acétylène à partir de carbure de calcium est caractérisée par la nécessité de manipuler des quantités importantes de solides. En effet, bien que le rendement de la réaction d'hydrolyse soit pratiquement quantitatif, la production d'une tonne d'acétylène nécessite 3,1 t de carbure à 80 % poids de pureté.

III. L'OBTENTION DE L'ACETYLENE A PARTIR DES HYDROCARBURES

Les procédés thermiques à transfert direct de chaleur

III.1. LES PROCEDES A L'ARC ELECTRIQUE. Le procédé Hüls (Fig. V.4, V.5 et V.6)

L'originalité du procédé réside dans l'usage d'un réacteur à arc électrique de haute puissance (8 200 kW) alimenté en courant continu.

Le réacteur est formé d'un tube vertical surmonté d'une chambre d'injection où le gaz de charge est introduit tangentiellement afin de créer un mouvement tourbillonnaire destiné à uniformiser les températures à l'intérieur du réacteur.

Caractéristiques principales :

Puissance	8 500 kW
Tension	7 000 V
Intensité	1 200 A
Quantité traitée	2 000 m^3/h d'hydrocarbures gazeux
Température	1 000 à 1 500° C
Intensité du champ	70 V/cm
Temps de contact	2/1 000 de seconde.

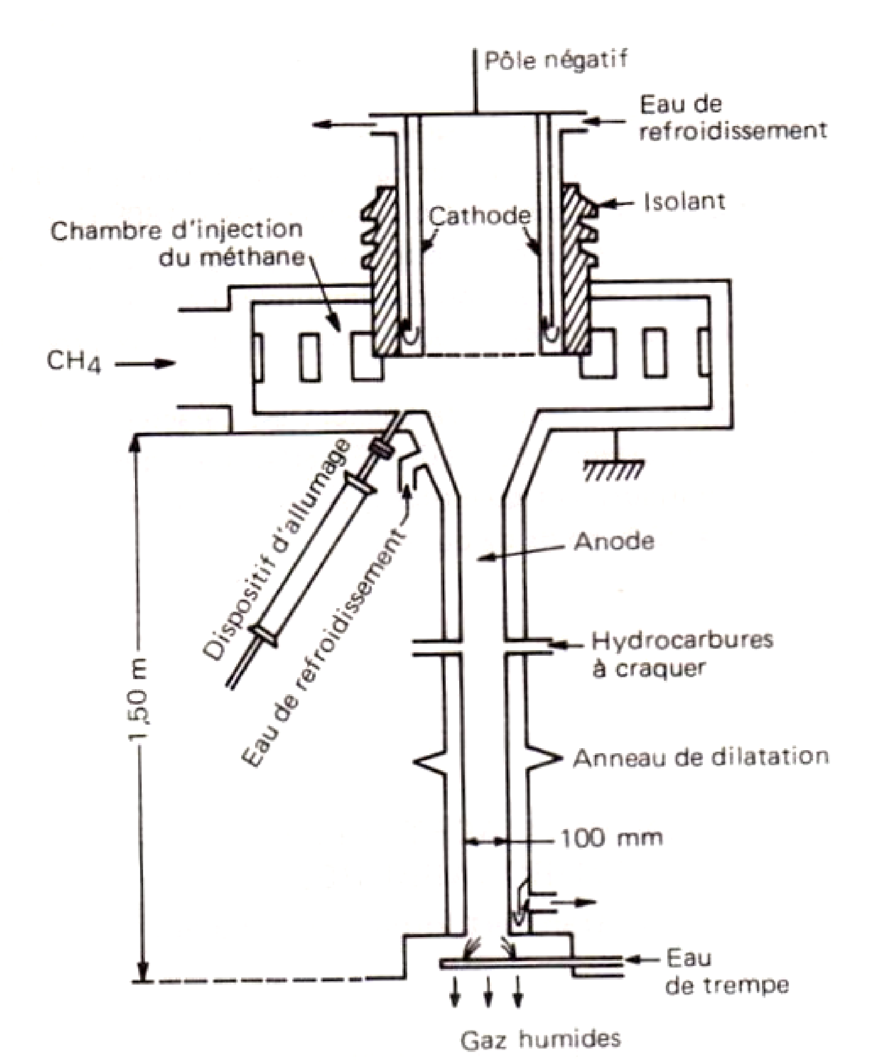


Fig. V.4.
Synthèse de l'acétylène.
Four à arc 8 500 kW.
Procédé Hüls.

Le refroidissement du réacteur est assuré par une circulation d'eau. La trempe est réalisée par une injection, à la sortie du réacteur, d'eau pulvérisée ou d'hydrocarbures qui sont craqués en composés oléfiniques.

La section de purification comprend :

– L'élimination du carbone à l'aide d'un cyclone et d'un lavage à l'eau.

– La séparation des composés aromatiques et des polymères lourds par traitement à l'eau et avec une huile aromatique.

– La dissolution dans l'eau sous pression ($1{,}8.10^6$ Pa abs.) de la majeure partie de l'acétylène.

– La décompression progressive de cette solution, qui fournit un gaz contenant 10 % volume d'acétyléniques lourds, éliminés ensuite par refroidissement à – 80° C et finalement par un lavage avec un mélange méthanol-benzène.

L'acétylène recueilli a une pureté de 97 % poids.

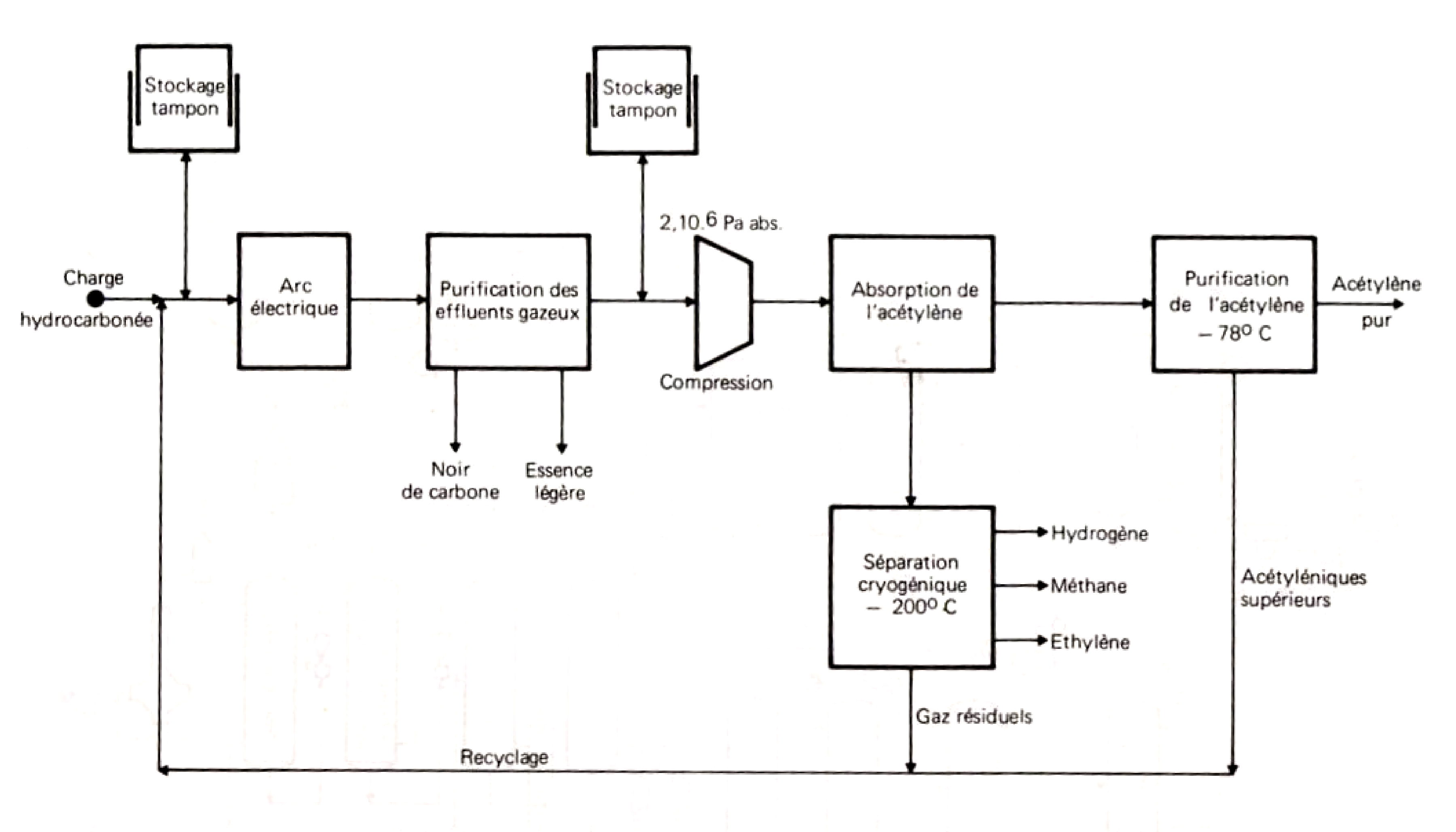


Fig. V.5. Production d'acétylène à partir d'hydrocarbures par traitement à l'arc électrique. Schéma de principe.

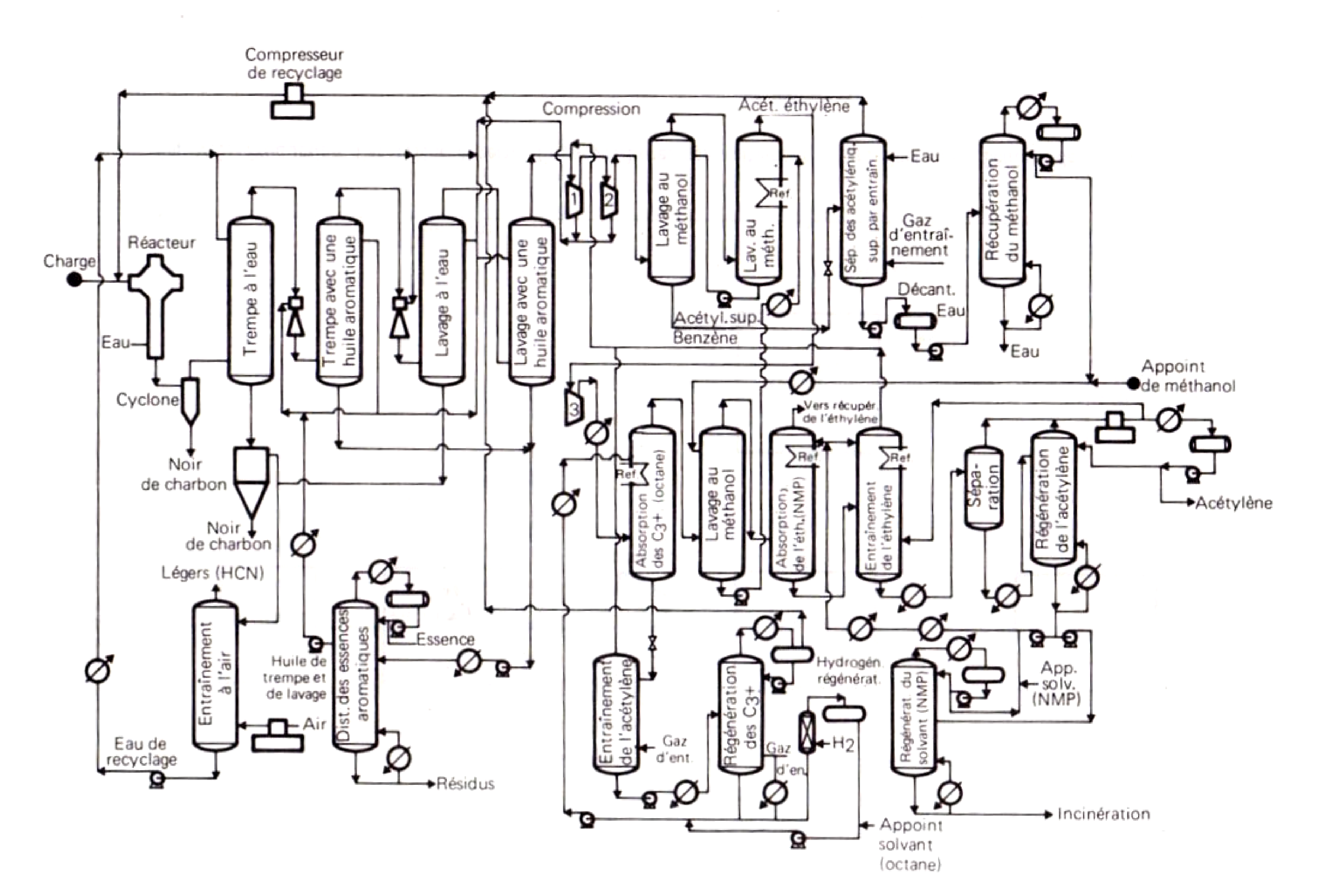


Fig. V.6. Production d'acétylène à partir des hydrocarbures par traitement à l'arc électrique. Procédé Hüls.

Les charges utilisées sont très diverses. Le rendement pondéral de l'acétylène produit à partir d'un naphta moyen est de l'ordre de 35 %.

Chemische Werke Hüls a construit à Recklinghausen (Allemagne) une unité comprenant 19 fours à arc d'une capacité de 120 000 t/a d'acétylène, 50 000 d'éthylène et 420.10^6 m^3/a d'hydrogène. La consommation annuelle de l'unité est de 1 440 000 MWh, soit approximativement celle d'une ville de 400 000 habitants.

III.2. LES AUTRES PROCEDES A L'ARC ELECTRIQUE

Diverses technologies mettant en œuvre un arc électrique ont tenté d'améliorer le procédé Hüls, en cherchant à réduire le coût des installations électriques ou à améliorer le transfert de chaleur au gaz à pyrolyser.

Dupont de Nemours a fait fonctionner une unité de 28 000 t/a utilisant le procédé Hüls, modifié par l'emploi d'un champ magnétique tournant ; cette unité, construite en 1963, a été fermée en 1968.

En Roumanie, **Romchim,** à Borzesti, met en œuvre dans une unité de 8 000 t/a un procédé à l'arc électrique utilisant, pour la récupération de l'acétylène, le procédé B.A.S.F. d'extraction à la N-méthylpyrrolidone.

III.3. LES PROCEDES AU PLASMA

Les hautes températures nécessaires à la fabrication de l'acétylène peuvent être obtenues grâce à des **plasmas thermiques,** qu'il s'agisse de dispositifs **à l'arc** ou **à haute fréquence.**

Dans les premiers, l'ionisation d'un gaz (argon, hydrogène, etc.) est obtenue par passage dans un arc électrique amorcé et entretenu entre une cathode thermoémissive et une anode servant de tuyère. Dans les seconds, l'ionisation du gaz est réalisée par passage dans un tube en silice, par exemple placé dans un solénoïde parcouru par un courant à haute fréquence, comprise généralement entre 5 et 60 MHz.

Plusieurs pilotes ont été expérimentés aux Etats-Unis, en Allemagne et en U.R.S.S.

Parmi les plasmas d'arc, ceux de **Hoechst** et de **Hüls** utilisent l'hydrogène dans un dispositif alimenté par des hydrocarbures allant du méthane au pétrole brut. Le rendement en acétylène et éthylène atteint 80 % en poids, avec un rapport molaire $H_2/CH_4 = 0,5$. Hüls met actuellement au point, à Marl en Allemagne, un pilote industriel de ce type qui utilisera le charbon.

Aux Etats-Unis, **AVCO,** en coopération avec **G.A.F.,** a aussi monté un pilote expérimental de production d'acétylène à partir de charbon à haute teneur en matières

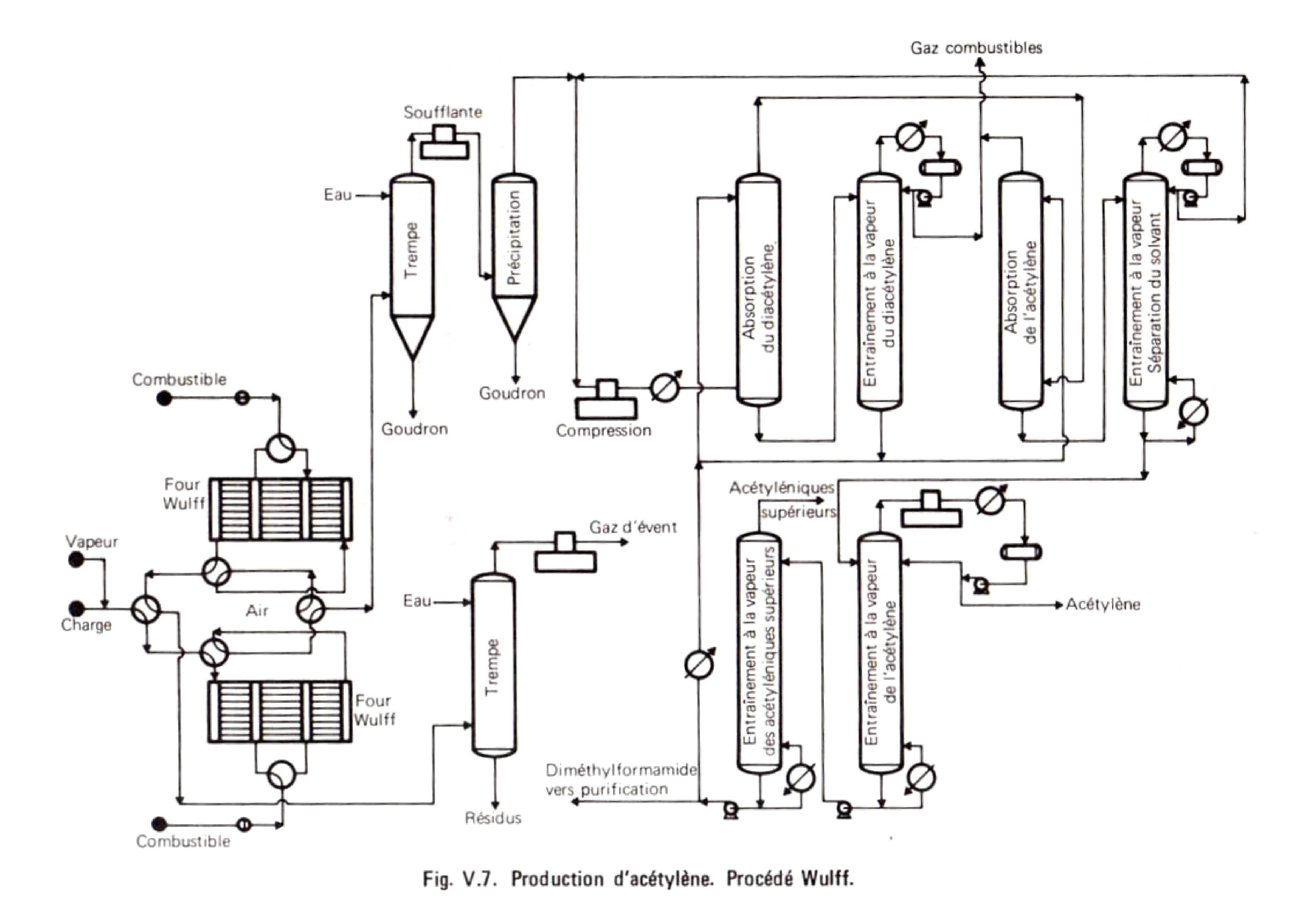


Fig. V.7. Production d'acétylène. Procédé Wulff.

volatiles ; ce dernier est fluidisé dans de l'hydrogène, fourni dans le procédé, et introduit dans un arc électrique. Les gaz craqués sont trempés par un courant d'hydrocarbures. L'effluent est débarrassé des particules de charbon, comprimé à $0{,}3.10^6$ Pa abs., traité par la N-méthylpyrrolidone pour enlever H_2S et HCN, puis par la soude, pour enlever CO_2. Il est alors comprimé sous $1{,}5.10^6$ Pa abs. et subit à nouveau une extraction à la N-méthylpyrrolidone pour absorber le CS_2, puis l'acétylène.

Dans ce procédé, la production d'une tonne d'acétylène consommerait 2,5 t de charbon et 8 000 kWh d'électricité.

IV. L'OBTENTION DE L'ACETYLENE A PARTIR DES HYDROCARBURES

Les procédés thermiques à transfert indirect de chaleur

IV.1. LE PROCEDE WULFF (Fig. V.7 et V.8)

Depuis la première unité de démonstration construite en 1952 à Maywood, Californie, d'une capacité de 500 t/a et exploitée par la Wulff-Acetylene Co., le procédé a connu un développement important principalement aux Etats-Unis et en Europe de l'Ouest. Actuellement, pour des raisons d'ordre à la fois techniques, liées à une production excessive de suie, et économiques, consécutives à l'augmentation du prix de naphta, la plupart de ces unités ont dû être arrêtées.

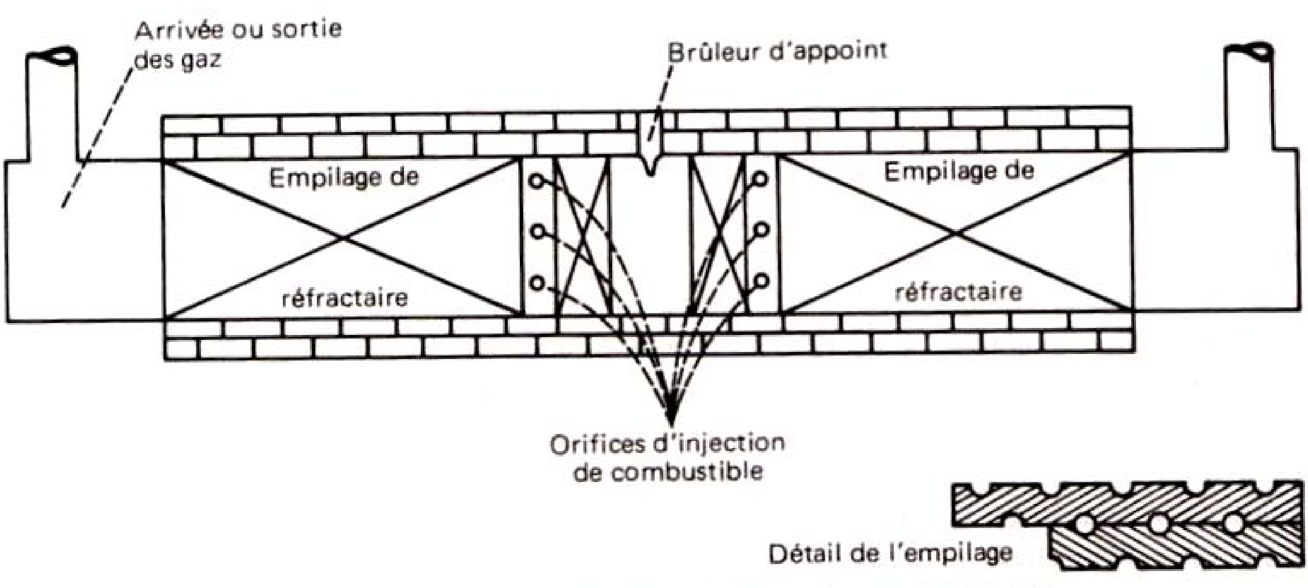


Fig. V.8. Production d'acétylène. Réacteur du procédé Wulff.

Le réacteur comprend un empilage de pièces de carborandum percées de trous de faible diamètre pour permettre le passage des gaz ; l'ensemble, entouré de briques réfractaires, est enfermé dans une enveloppe métallique.

La marche du four est cyclique : dans un premier temps, l'empilement réfractaire est chauffé par combustion à l'air d'un fuel (charge ou autre combustible) ; dans un second, les hydrocarbures à craquer sont décomposés en absorbant la chaleur emmagasinée au cours de la période précédente. A chaque extrémité du four se trouve une chambre à gaz assurant l'introduction et la récupération des gaz circulant durant le craquage. Au centre, sont disposés les orifices d'introduction du combustible, ainsi qu'un brûleur destiné à obtenir la température initiale lors de la mise en marche de l'installation.

Le cycle comprend en pratique quatre périodes :

1. Une phase de chauffage. L'air pénètre dans le four par l'une des extrémités (droite par exemple), s'échauffe au travers des briques réfractaires jusqu'à 980–1 100° C et atteint la chambre d'injection des combustibles. La combustion porte la température à 1 200– 1 370° C. Les gaz évacués par la partie gauche sortent à 315° C après avoir réchauffé l'empilement réfractaire.

2. Une phase de craquage. La charge vaporisée pénètre par la gauche et s'écoule vers la droite jusqu'au centre où les vapeurs sont portées à 1 200–1 370° C. Les gaz craqués sortent par la droite à une température de 315° C. Le temps de séjour est d'environ 0,1 s.

3. Une phase de chauffage. Elle est identique à la première, mais l'écoulement des fluides est inversé.

4. Une phase de craquage. Elle est identique à la seconde, l'écoulement des fluides étant inversé.

Le cycle dure 1 min ; le carbone déposé est éliminé durant les phases de chauffage par combustion.

Le craquage peut être réalisé sous vide (50 kPa abs.) ou en présence de vapeur d'eau.

Les gaz sont trempés dès la sortie du four à l'aide d'eau ou d'un mélange eau-hydrocarbure, débarrassés des goudrons (précipitateur électrostatique Cottrel) et comprimés avant d'être envoyés à la section de purification ; celle-ci comporte un ensemble destiné à éliminer les acétyléniques lourds, tels que le diacétylène, par traitement au solvant (acétonylacétone, par exemple). L'acétylène est ensuite absorbé sélectivement et ainsi séparé des gaz légers utilisés comme combustible ou source d'hydrogène. Une colonne de stabilisation permet d'éliminer les dernières traces d'oxyde de carbone, d'éthylène, de méthane et d'hydrogène. La régénération du solvant d'absorption de l'acétylène comporte, après départ de celui-ci par chauffage, la séparation du méthylacétylène et de divers produits lourds. Selon les besoins, l'éthylène est récupéré ou non dans les gaz issus de l'absorbeur d'acétylène par cryogénie ou absorption.

Les charges utilisées peuvent aller de l'éthane au gazole : la moins défavorable actuellement à l'économie du procédé est l'éthane.

IV.2. LE PROCEDE KUREHA

La technologie Kureha de vapocraquage du pétrole brut a été récemment développée en collaboration avec Union Carbide pour la production d'éthylène (voir chapitre II, paragraphe I.3.4). En opérant **à très haute température** et avec des **temps de contact très brefs** (0,003 à 0,010 s), on peut, à partir de certains pétroles bruts, produire des quantités à peu près égales d'acétylène et d'éthylène ; c'est ce qu'illustre le tableau V.2 dans le cas de bruts indonésien et arabe, craqués en présence de vapeur d'eau à 2 000° C dans un rapport pondéral eau/charge proche de 3 et avec un temps de contact de 0,005 s. Dans ces conditions, la température en sortie de réacteur avant la trempe atteint 1 150° C.

Tableau V.2
Vapocraquage Kureha. Composition de l'effluent (% pds de la charge)

	Brut de Bornéo	Brut d'Arabie
CH_4	15,7	13,7
C_2H_2	21,5	17,7
C_2H_4	20,4	18,6
C_3H_6	0,8	0,7
C_4H_6	0,5	0,5
Fraction benzène	6	5
Fraction naphtalène	5	4
Goudrons	7	6
Brais	13	25

La figure V.9 donne un aperçu du schéma de principe du procédé Kureha. Le brut préchauffé à 300° C, par échange thermique avec des fumées de combustion, est introduit dans le réacteur au sommet duquel est injecté un courant de vapeur surchauffée à 2 000° C.

Celle-ci est produite dans deux fours de type régénératif, recouverts intérieurement de céramique et garnis de galets, imprégnés pour partie d'oxyde de zirconium dans la zone de haute température et pour une autre part d'alumine dans les régions moins chaudes. La vapeur dans les deux générateurs circule à contre-courant du mélange air-gaz combustible. Les oxydes solides de l'un des fours sont tout d'abord chauffés par la combustion du gaz lors de la phase de chauffage. Une fois cette opération terminée, le mélange combustible est dirigé vers le second générateur pendant que de la vapeur est introduite dans le premier, où elle absorbe la chaleur sensible des galets d'oxydes.

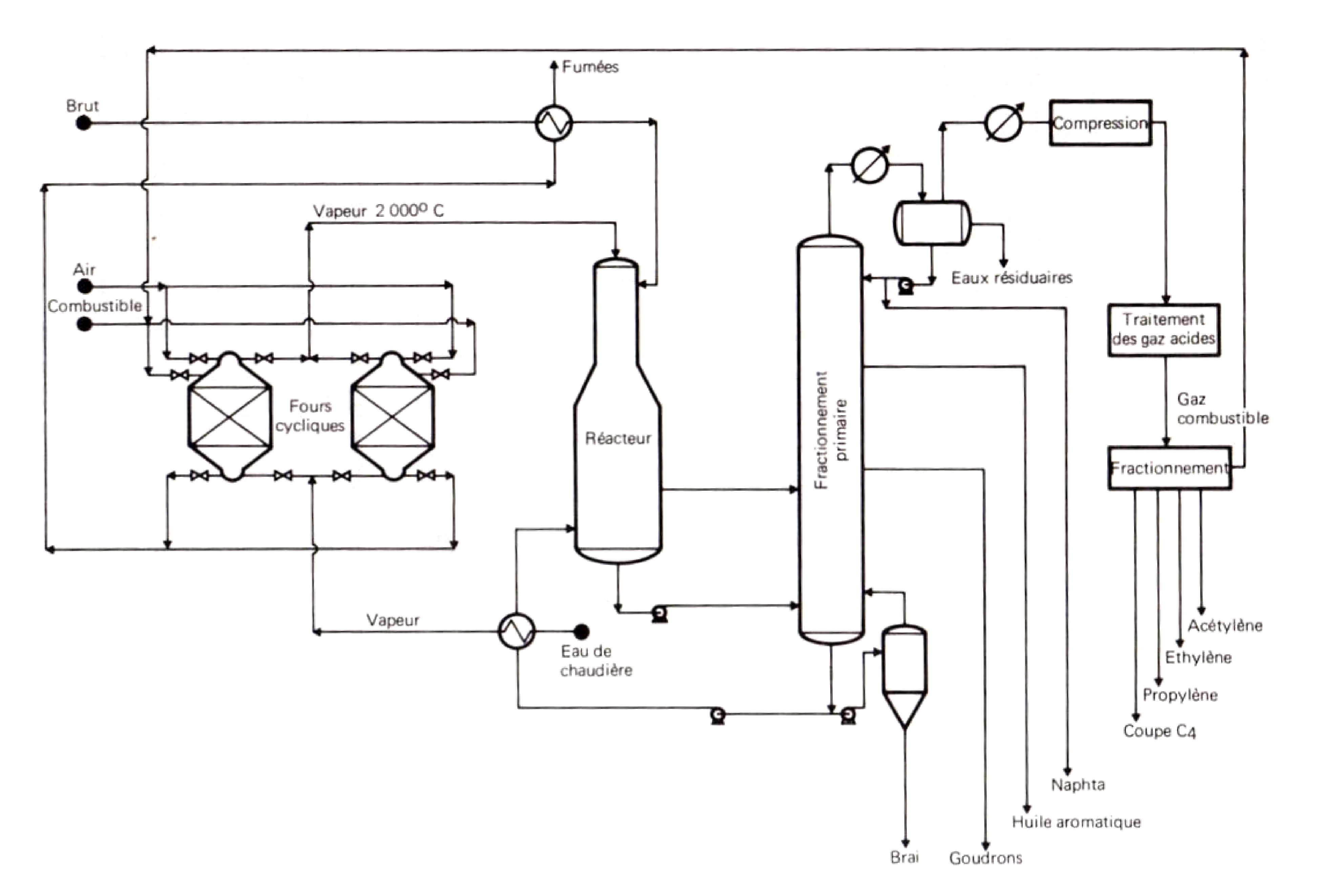


Fig. V.9. Production d'acétylène. Schéma de principe de la section rationnelle du procédé Kureha.

Les effluents liquides et gazeux obtenus sont trempés et dirigés vers une colonne de fractionnement primaire, qui produit : en fond une huile utilisée en partie comme fluide de trempe, en soutirages latéraux du brai, des goudrons et une huile aromatique riche en naphtalène. En tête de colonne, on récupère du naphta et des fractions plus légères. Après compression, les différentes opérations de fractionnement auxquelles on doit procéder sur les légers sont identiques à celles d'un vapocraquage classique, la seule différence notable portant sur l'unité de récupération de l'acétylène dont les dimensions sont plus importantes.

V. L'OBTENTION DE L'ACETYLENE A PARTIR DES HYDROCARBURES
Les procédés autothermiques

Ces procédés, qui utilisent la **combustion partielle de la charge** pour fournir les calories nécessaires à la réaction, peuvent traiter des matières premières qui vont du méthane aux distillats moyens. Ils diffèrent par la conception du brûleur et le choix du solvant d'extraction de l'acétylène.

V.1. LE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

D'une manière générale, les principales opérations doivent répondre à des contraintes spécifiques.

V.1.1. Le réacteur

Il doit satisfaire aux conditions suivantes :

- Réaliser le mélange combustible-carburant sans provoquer un retour de flamme dans les conduites d'amenée des gaz.
- Produire un front de flamme stable par la régularisation du débit gazeux.
- Eviter un dépôt de carbone sur les parois grâce à l'injection de vapeur d'eau à des endroits déterminés du brûleur.
- Effectuer un refroidissement rapide des gaz, obtenu par l'injection d'un fluide froid dispersé en fines gouttelettes.

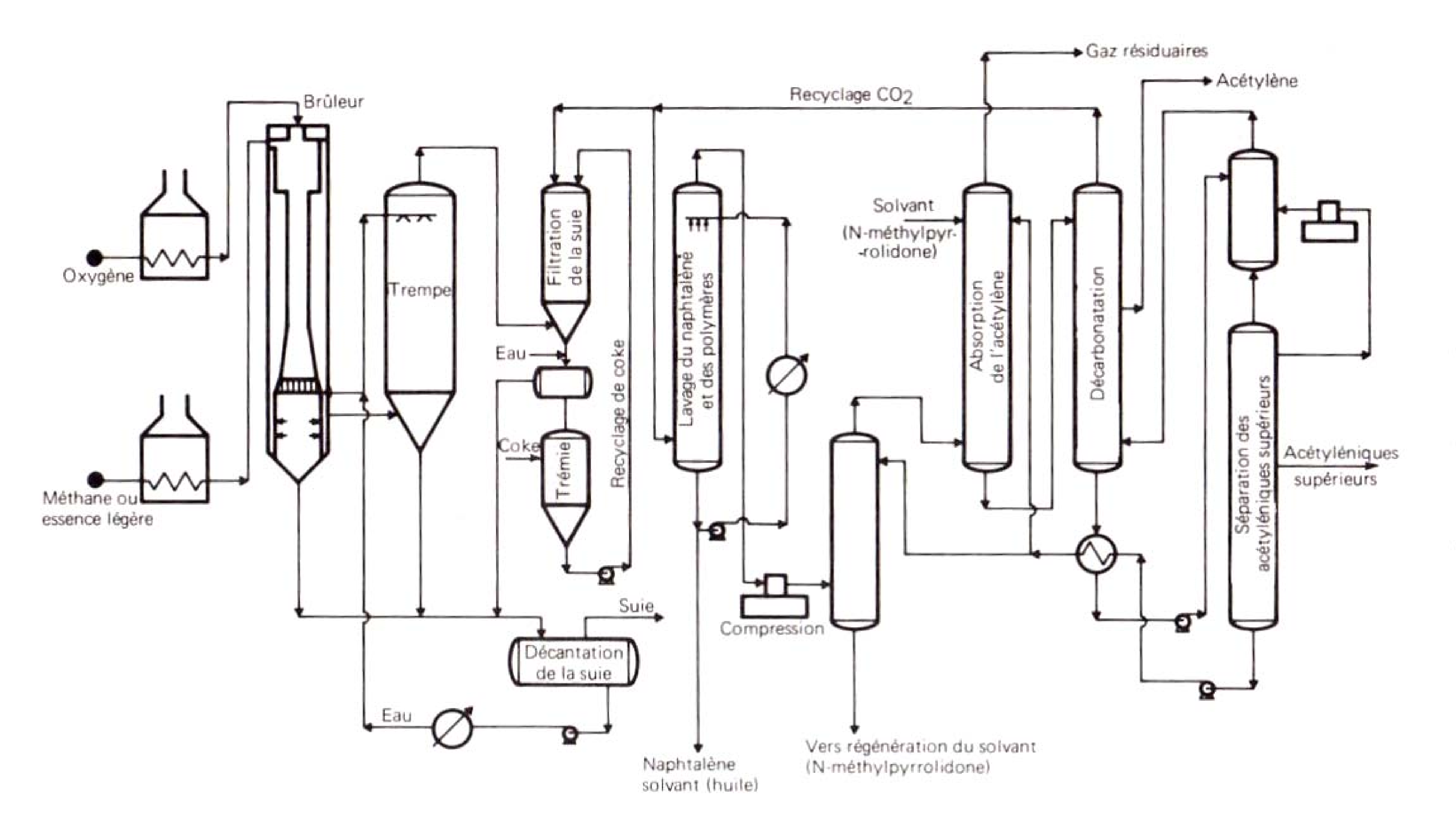


Fig. V.10. Production d'acétylène. Procédé B.A.S.F. de combustion autothermique des hydrocarbures.

V.1.2. Les étapes de purification

Elles doivent comprendre :

- Un refroidissement des gaz par injection d'un fluide froid (eau ou huile) qui entraîne une partie du noir de carbone.
- L'élimination des dernières traces de noir de carbone par filtration ou lavage.
- La compression des gaz jusqu'à une valeur telle que la pression partielle de l'acétylène ne dépasse pas $0{,}14.10^6$ Pa abs. ; dans ces conditions, on évite une décomposition explosive de l'acétylène en ses éléments.
- L'absorption du gaz carbonique par un solvant ou une solution alcaline.
- L'élimination des hydrocarbures non transformés.
- La dissolution sélective de l'acétylène suivie de sa désorption.
- La récupération de l'éthylène ou de l'hydrogène des sous-produits.
- La régénération des solvants utilisés.

V.2. LES REALISATIONS INDUSTRIELLES

V.2.1. Le procédé B.A.S.F. (Fig. V.10)

L'hydrocarbure (méthane ou essences légères) ainsi que l'oxygène sont préchauffés avant d'être introduits dans une chambre de combustion où, après passage par un venturi, ils pénètrent dans le bloc d'un brûleur muni d'une centaine d'orifices ; de petites quantités d'oxygène introduites à contre-courant augmentent la stabilité de la flamme. Le rapport O_2/hydrocarbure est réglé de telle sorte qu'une partie (environ 1/3 de l'hydrocarbure) soit brûlée, le reste craqué. Le gaz formé est trempé à l'eau à un niveau de la chambre de combustion correspondant au maximum de production d'acétylène. Le coke formé est entraîné et séparé.

L'effluent gazeux, après lavage à l'huile et élimination des polymères et du naphtalène, est comprimé. Il passe ensuite dans la section d'extraction utilisant la N-méthylpyrrolidone comme solvant.

Le brûleur utilisé dans la première unité B.A.S.F. par I.G. Farben à Oppau (R.F.A.) durant la seconde guerre mondiale était du type Sachsse. Simultanément, Union Carbide a développé un équipement similaire mis en service en 1950 ; ultérieurement, S.B.A. (Société Belge de l'Azote) a mis au point un autre brûleur identique dans son principe, mais différent dans sa conception. Enfin, en Italie, Montecatini a expérimenté un dispositif identique à celui de B.A.S.F., mais opérant sous pression.

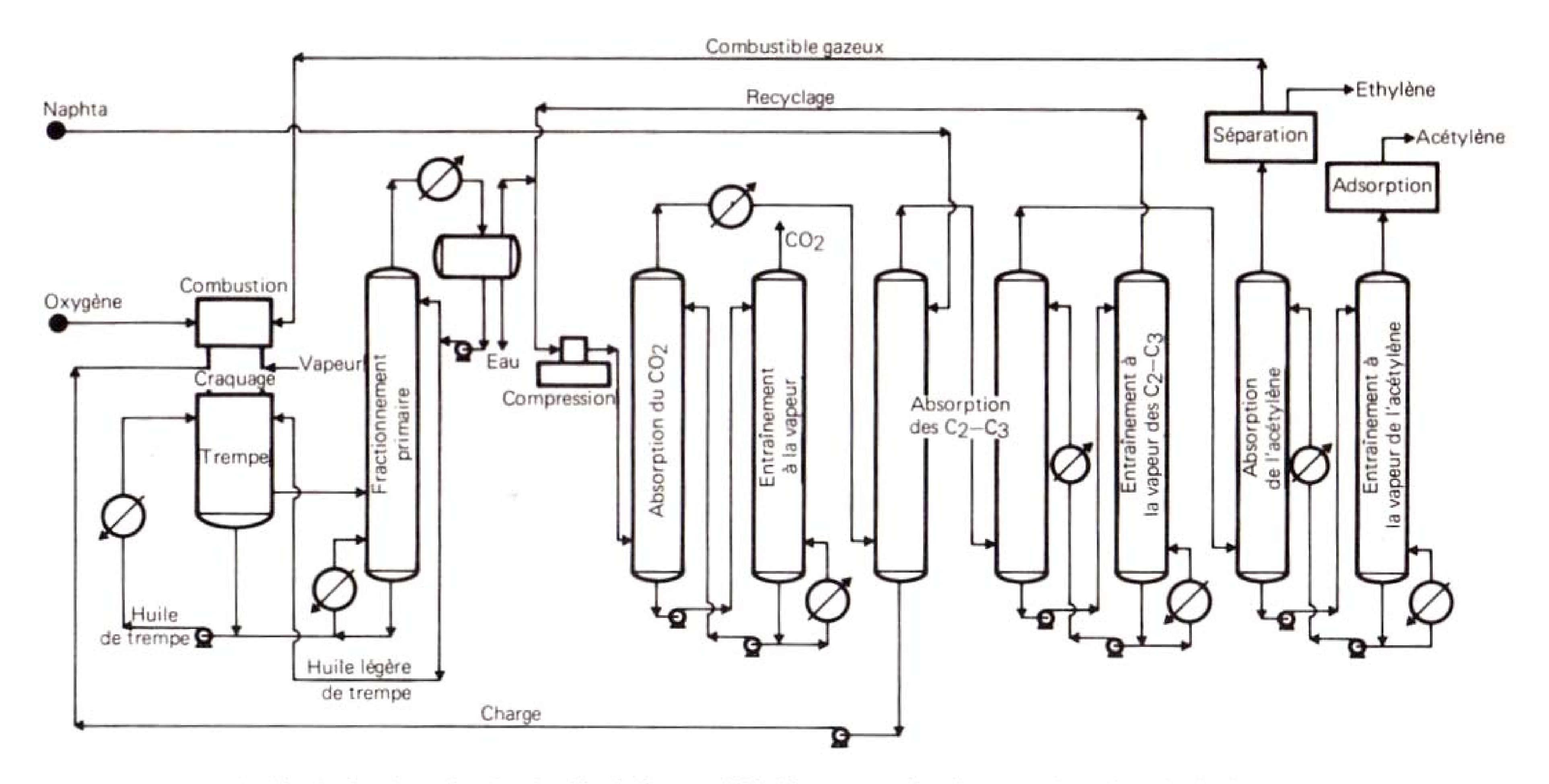


Fig. V.11. **Productions simultanées d'acétylène et d'éthylène par combustion autothermique des hydrocarbures. Schéma de principe du procédé H.T.P. de Hoechst.**

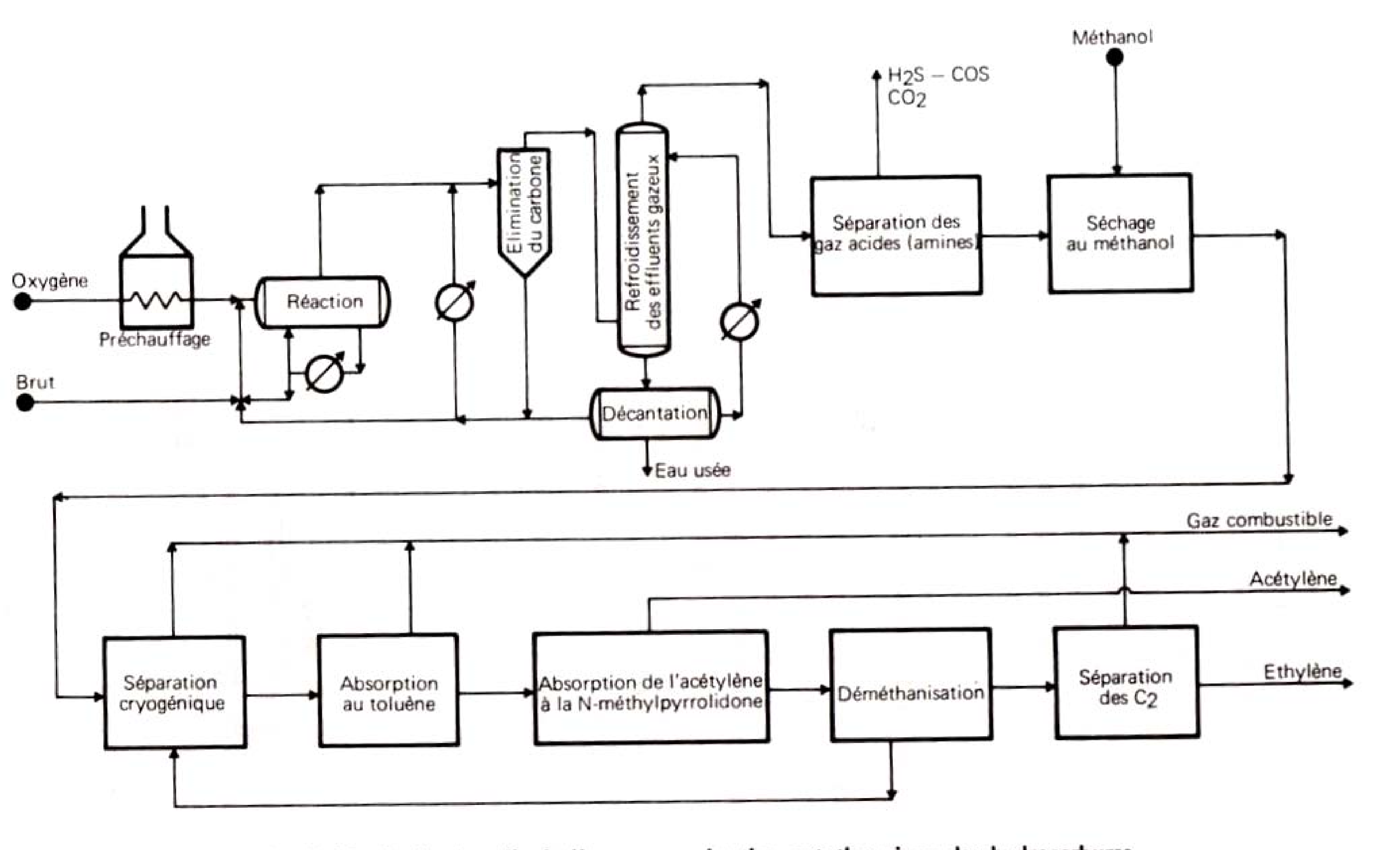


Fig. V.12. Production d'acétylène par combustion autothermique des hydrocarbures. Schéma de principe du procédé B.A.S.F. à flamme submergée.

V.2.2. Le procédé H.T.P. de Hoechst (Fig. V.11)

Le procédé H.T.P. (High Temperature Pyrolysis) met en œuvre un brûleur dans lequel la combustion à l'oxygène des gaz de craquage (CO, H_2 et CH_4) permet d'atteindre 2 700° C. Ce dispositif est suivi d'un réacteur de craquage à l'entrée duquel l'injection de vapeur d'eau réduit la température à 2 300° C. Le naphta est alors injecté dans les gaz chauds de combustion où la pyrolyse se produit, réduisant à 1 300° C la température à la sortie du réacteur. Après 0,002 à 0,003 s de contact, les gaz sont trempés par injection d'huile produite dans le procédé et recyclée. La chaleur absorbée par ce fluide est utilisée pour la production de vapeur d'eau. Les gaz sont séparés des fractions lourdes, refroidis vers 50° C, puis comprimés sous 3.10^6 Pa abs. Ils sont débarrassés du CO_2 par absorption puis neutralisation, et les différents hydrocarbures fractionnés. On produit de l'acétylène et de l'éthylène dans un rapport pondéral pouvant varier de 30/70 à 70/30.

V.2.3. Le procédé à flamme submergée de B.A.S.F. (Fig. V.12 et V.13)

La technique de la flamme submergée, expérimentée par B.A.S.F., constitue le plus récent développement des procédés autothermiques ; au sein d'un hydrocarbure liquide, une flamme crée à son voisinage une température suffisamment élevée pour amener la formation de produits légers, dont l'acétylène ; les zones froides du liquide assurent la trempe des gaz ; le noir de carbone formé est envoyé avec l'hydrocarbure au brûleur. Le réacteur peut fonctionner sous pression avec n'importe quel composé hydrocarboné, sans production effective de noir de carbone. Le point délicat du dispositif réside dans le contrôle du brûleur, difficile à réaliser à cause de la vitesse d'écoulement élevée des gaz (Fig. V.13).

Le tableau V.3 donne les principales caractéristiques des procédés autothermiques les plus connus.

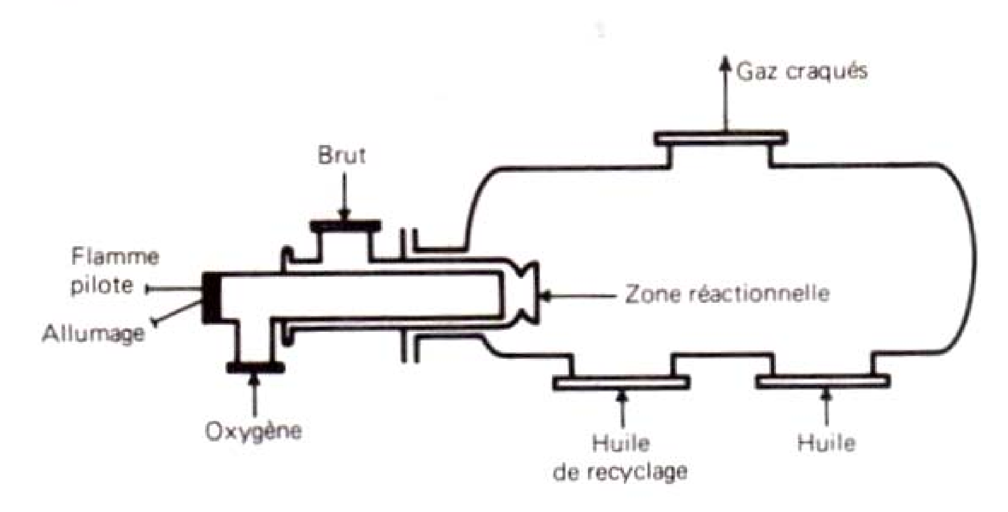


Fig. V.13. Production d'acétylène par combustion autothermique des hydrocarbures. Schéma du réacteur B.A.S.F. à flamme submergée.

Tableau V.3

Production d'acétylène. Caractéristiques des principaux procédés autothermiques

Société	Charge	Produits	Brûleur	Trempe	Elimination du noir de carbone	Compression	Solvants	Purification du solvant
B.A.S.F.	Gaz naturel Essences légères	Acétylène Pureté : 99,8 % Rendement global : 30 % Ethylène	Rapport O_2/hydrocarbure = 0,6. Préchauffage séparé à 650° C des deux gaz ; le four de préchauffe de l'hydrocarbure est en acier dépourvu de nickel et assure des vitesses de circulation élevées pour éviter la formation de carbone.	Eau pour une charge méthane. Huile aromatique pour une charge essence	Eau et lit mobile de carbone	$0{,}8-1{,}0.10^6$ Pa abs.	N-méthyl-pyrrolidone	Détente sous faible pression
B.A.S.F.	Pétrole brut résidus	Acétylène 50 % Ethylène 50 %	Flamme immergée	Immédiate par le liquide entourant la flamme			N-méthyl-pyrrolidone	
S.B.A.	Naphta GPL O_2	Acétylène Pureté : 99,6 % Ethylène	Deux types de brûleurs : l'un adapté à la pyrolyse du méthane entièrement métallique ; l'autre adapté à la pyrolyse d'hydrocarbures plus lourds, analogue au réacteur Eastman.	Eau (90° C)	Eau et huile	0,1 ou $1{,}2.10^6$ Pa abs.	Ammoniac aqueux pour le CO_2 Ammoniac liquide (– 30° C) pour C_2H_2 Méthanol ou kérosène pour les C_3	Traitement à la vapeur Distillation Dégazage ou traitement à la vapeur
Montecatini	Gaz naturel	Acétylène Pureté : > 99 % Rendement : 23 % pds de charge	Brûleur analogue à celui du second type du procédé S.B.A. fonctionnant sous $0{,}4.10^6$ Pa abs. et permettant ainsi un accroissement de la capacité, une meilleure récupération de la chaleur latente des gaz de sortie et la limitation des dépenses d'énergie de compression avant la purification.	Eau	Eau	$1{,}3.10^6$ Pa abs.	Méthanol (° C)	Distillation
Hoechst	Du méthane aux distillats moyens O_2	Acétylène Pureté : 98,8 % Rendement : 40 % pds pour charge méthane Ethylène Pureté : 99,9 % Rendement : 50–54 % pds pour charge distillats	Brûleur entièrement métallique ; injection des gaz tangentiellement à la paroi afin de favoriser les mélanges ; l'introduction de l'oxygène se fait par des injecteurs à 90° de ceux du combustible ; la charge introduite elle-même tangentiellement à la paroi est envoyée dans les gaz chauds en même temps que la vapeur d'eau surchauffée.	Refroidissement dans un dispositif générateur de vapeur		Pression modérée	Solvant propre au procédé	Régénération simple à basse température

Autres procédés : Union Carbide Chemicals. Grenenko (U.R.S.S.). Phillips. Hydrocarbon Research.

VI. LA PRODUCTION DE L'ACETYLENE PAR EXTRACTION A PARTIR DES COUPES C_2 DE VAPOCRAQUAGE

L'acétylène est obtenu à raison de 0,5 à 2,5 % poids par rapport à la charge dans les gaz issus du vapocraquage ; cette teneur est d'autant plus élevée que la matière première est plus lourde. Aussi, certaines voies en cours de développement cherchent-elles à transformer le brut total ou des fractions très lourdes ; elles produisent alors, en plus de l'éthylène, des quantités non négligeables d'acétylène.

C'est le cas de la technologie **A.C.R. (Advanced Cracking Reactor) de Union Carbide, Kureha et Chiyoda.** Dans ce procédé, la charge est admise pendant 20 ms dans un plasma engendré par la combustion en présence d'oxygène d'un combustible liquide ou gazeux. De la vapeur d'eau surchauffée injectée dans les produits de combustion refroidit les gaz jusqu'à environ 2 000° C et sert de diluant pour la charge hydrocarbonée introduite dans le réacteur. Les effluents sont trempés grâce à une injection d'huile lourde. A partir d'un brut arabe léger, on obtient ainsi 31,8 % poids d'éthylène et 4,2 % d'acétylène.

Le procédé **Dow** utilise également un plasma à haute température pour craquer des bruts entiers ou des fractions lourdes. Il fournit de 22 à 29 % poids d'éthylène et environ 2,5 % d'acétylène.

Dans la pratique courante, l'acétylène est transformé sélectivement en éthylène lors du traitement hydrogénant que subit la coupe C_2 de vapocraquage après sa séparation, d'une part pour l'amener aux spécifications commerciales, d'autre part pour valoriser au mieux la matière première de départ en recyclant l'éthane, précurseur préférentiel d'éthylène.

La surproduction d'éthylène dans certaines zones géographiques et, toutes proportions gardées, la forte demande en acétylène à son niveau de prix élevé, peuvent a priori justifier d'un point de vue économique sa récupération dans la coupe C_2 de vapocraquage. Etant donné les faibles écarts de températures d'ébullition entre les constituants de ces effluents et la tendance marquée des composés acétyléniques à polymériser, on ne peut, pour une telle séparation, recourir à la simple distillation, ni même au superfractionnement. Parmi les solutions proposées, se trouve l'extraction au solvant, notamment par le diméthylformamide.

Dans son principe, le schéma d'une telle installation (Fig. V.14) comprend tout d'abord le refroidissement de la coupe C_2 sous forme gazeuse, puis son passage à contre-courant dans une colonne d'absorption (20 plateaux) où circule le solvant et opérant sous 2.10^6 Pa abs. environ. L'extrait, contenant la presque totalité de l'acétylène initial, est alors envoyé dans une colonne d'entraînement à la vapeur par rebouillage (25 plateaux), opérant sous $0,105.10^6$ Pa abs., pour éliminer les autres gaz absorbés qui sont alors recyclés à la colonne précédente, après recompression ; un désorbeur (25 plateaux) permet enfin de séparer en fond le diméthylformamide et en tête l'acétylène (Fig. V.11).

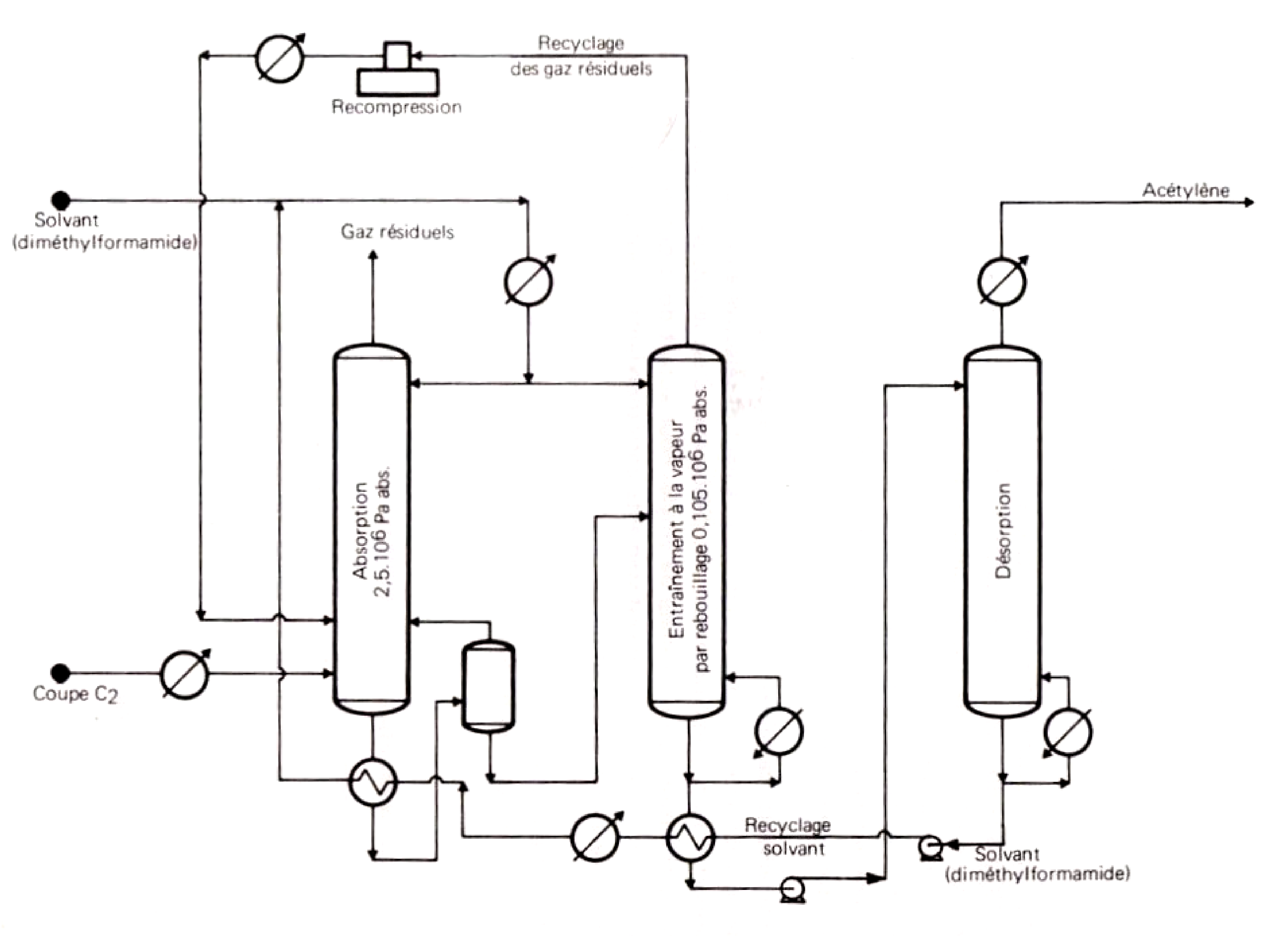


Fig. V.14. Production d'acétylène par extraction à partir de coupes C_2 de vapocraquage.

Les principaux détenteurs de licence sont **Linde, Lummus, Monsanto,** etc. De telles installations sont en fonctionnement en Europe de l'Ouest (D.S.M., Erdöl-Chemie, etc.) et aux Etats-Unis (Union Carbide, etc.).

VII. DONNEES ECONOMIQUES

Le fort accroissement du coût des énergies fossiles, et notamment du pétrole, observé depuis 1973 a contribué à un renchérissement du prix de l'éthylène tel que la concurrence qu'il exerce sur l'acétylène depuis quelques décennies pourrait éventuellement disparaître. Cette situation serait particulièrement propice aux procédés utilisant comme source d'énergie l'électricité, celle-ci, d'origine nucléaire, pouvant être très avantageuse aux périodes où la demande est faible. Elle peut aussi être favorable, dans certains pays, aux technologies utilisant sur place comme matière première un charbon bon marché.

Par ailleurs, certaines synthèses à partir d'acétylène, par leur nature-même (simplicité de la réaction en une seule étape, rendement et sélectivé élevés, etc.), sont favorisées par rapport à leurs homologues partant d'éthylène. C'est le cas, par exemple, de la fabrication du chlorure ou de l'acétate de vinyle. Pour autant donc que des disponibilités apparaissent pour financer les investissements correspondants, il est possible d'envisager à long terme une telle substitution.

Le tableau V.4 illustre l'influence des dépenses d'électricité sur le prix de revient de l'acétylène pour les cinq principaux procédés examinés précédemment.

Tableau V.4
Influence des dépenses d'électricité sur le prix de revient de l'acétylène (mi-1982)

Procédés	Part de l'électricité dans le montant des utilités (%)	Part des utilités dans le montant du prix de revient (%)
Wulff	2	16
Hüls	12	34
B.A.S.F. (gaz)	85	3
B.A.S.F. (flamme immergée)	92	16
Carbure de calcium	99	32

Parmi ceux-ci, les procédés à arcs électriques et les techniques partant de carbure de calcium sont ceux qui peuvent bénéficier au mieux des avantages de l'électricité et assurer une indépendance du prix de l'acétylène par rapport à celui des produits pétroliers.

Tableau V.5

Production d'acétylène. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature du procédé	Coke via carbure de calcium	Gaz naturel combustion partielle	Arc/Gaz naturel	Arc/Charbon	Pyrolyse de l'éthane	Extraction coupe C_2
Technologie type	–	B.A.S.F. (1)	Hüls	AVCO-GAF (2)	Wulff	Linde
Capacité de production (t/a)	50 000	50 000	50 000	50 000	50 000	5 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	360	350	620	625	510	45
Consommations par tonne d'acétylène :						
Matières premières :						
Gaz naturel (10^6 kJ)	–	210	85	–	–	–
Ethane (t)	–	–	–	–	3,3	–
Butanes (t)	–	–	0,7	–	–	–
Charbon (t)	0,03	–	–	3,4	–	–
Coke calibré (t)	1,9	–	–	–	–	–
Chaux (t)	4,9	–	–	–	–	–
Coupe C_2 de vapocraquage (t)	–	–	–	–	–	100
Oxygène (t)	–	5,0	–	–	–	–
Sous-produits :						
Hydrogène (kg)	–	–	300	–	–	–
Ethylène (t)	–	–	0,3	–	–	99
BTX (kg)	–	50	–	–	–	–
Essence (kg)	–	–	150	–	–	–
Résidu de pyrolyse (kg)	–	–	50	–	–	–
Noir de carbone et char (kg)	–	–	350	1 500	–	–
Acide cyanhydrique (kg)	–	–	–	100	–	–
Sulfure de carbone (kg)	–	–	–	60	–	–
Utilités :						
Vapeur (t)	–	(–) 5,5	2,0	6,0	14,0	8,5
Electricité (kWh)	10 500	150	14 000	11 000	130	2 800 (3)
Combustible (10^6 kJ)	–	(–) 90	(–) 8	(–) 17	(–) 7	–
Réfrigération (10^6 kJ) à 0° C	–	–	–	–	–	15
Eau de refroidissement (m^3)	100	70	180	500	350	600
Eau de procédé (m^3)	4	1	–	–	1	–
Azote (Nm^3)	35	2	–	50	–	–
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	90	10	80	60	30	–
Ammoniac (kg)	–	–	–	–	3	–
Acide sulfurique (kg)	55	130	–	–	–	–
Chlore (kg)	40	–	–	–	–	–
Soude (100 %) (kg)	–	30	–	3	3	–
Solvants :						
N-méthylpyrrolidone (kg)	–	3	1	7	–	–
Diéthanolamine (kg)	–	–	–	5	–	–
Diméthylformamide (kg)	–	–	–	–	6	3
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	25	15	12	15	10	0,5

(1) Avec récupération des calories de la trempe.
(2) Avec trempe à l'eau.
(3) Avec compresseur de recyclage.

On trouvera dans le tableau V.5 les données économiques concernant les principaux procédés de production d'acétylène. Le tableau V.6, pour sa part, fournit quelques données économiques sur la technique Kureha.

Tableau V.6

Production d'acétylène, sous-produit de la fabrication d'éthylène, selon le procédé Kureha de vapocraquage de pétrole brut. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Capacité de production en éthylène (t/a)	500 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	1 800
Consommations par tonne d'éthylène :	
Matières premières :	
Pétrole brut (t)	3,36
Oxygène (t)	1,75
Sous-produits :	
Acétylène (t)	0,12
Propylène (t)	0,28
Coupe C_4 (t)	0,15
Essence C_5+ (t)	0,43
Fuel (t)	0,44
Fuel lourd (t)	0,13
Résidu sous vide (t)	0,20
Utilités :	
Vapeur (t)	1,6
Electricité (kWh)	105
Eau de refroidissement (m^3)	420
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	120
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	15

VIII. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau V.7 fournit un aperçu des spécifications commerciales moyennes d'acétylène, issu du carbure de calcium ou d'hydrocarbures.

Le tableau V.8 donne les principaux usages de l'acétylène, les productions, capacités et consommations en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon.

Tableau V.7

Spécifications commerciales moyennes

		Ex carbure	Ex hydrocarbure
Acétylène (% vol.) mini.		98	99,1
CO_2	(ppm) maxi.	–	500
O_2	(ppm) maxi.	250	300
Acétyléniques supérieurs	(ppm) maxi.	traces	3 100
Azote	(ppm) maxi.	10 000	1 500
Propadiène	(ppm) maxi.	traces	4 000
Benzène	(ppm) maxi.	–	100
Phosphines	(ppm) maxi.	quelques	–
Arsines	(ppm) maxi.	3	–

Tableau V.8

Production et consommation chimiques de l'acétylène en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages chimiques (% produits)			
Chlorure de vinyle	50	37	53
Butanediol-1,4	5	27	–
Acrylates	15	17	–
Acétate de vinyle	17	14	26
Chloroprène	–	–	19
Divers	13	5	2
Total	100	100	100
Origine (% produits)			
Carbure de calcium	10	17	80
Coproduit de l'éthylène	7	18	–
Oxydation partielle	45	65	20
Pyrolyse (Wulff)	13	–	–
Arc électrique	25	–	–
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	350	160	76
Capacité (10^3 t/a)	470	175	115
Consommation (10^3 t/a)	350	130	75

En 1982, la production des Etats-Unis a atteint son niveau le plus bas depuis 1950, soit 132 000 t/a, 18 % de moins par rapport à 1981. La tendance se retrouve également en Europe de l'Ouest et au Japon.

Chapitre VI

MONOMERES POUR LA SYNTHESE DES ELASTOMERES

I. LE BUTADIENE

Le butadiène ($E_{1,013}$ = – 4,413° C, d_4^{20} = 0,6211) est devenu un important produit pétrochimique grâce au développement de ses copolymères avec le styrène et l'acrylonitrile. Les premiers procédés de fabrication du butadiène partaient de l'acétylène et du formol (Allemagne, procédé Reppe) ou réalisaient l'aldolisation de l'acétaldéhyde (Allemagne), ou encore mettaient en œuvre la déshydratation et la déshydrogénation de l'éthanol (U.R.S.S., Etats-Unis : Union Carbide).

Les procédés actuels font appel aux matières premières pétrolières : en Europe et au Japon, on l'obtient en totalité par extraction à partir des coupes C_4 de vapocraquage (voir chapitre III, paragraphe I.2) ; aux Etats-Unis, on le produit également par déshydrogénation du butane et surtout des butènes contenus dans les coupes C_4 de craquage catalytique.

I.1. LA DESHYDROGENATION CATALYTIQUE DIRECTE

Le butadiène obtenu par déshydrogénation représentait encore en 1981 le cinquième de la production mondiale, mais il apparaît que d'ici 1990 cette voie de synthèse aura pratiquement disparu. L'opération a tout d'abord été réalisée sur les butènes, puis sur le butane en deux étapes avec passage par l'intermédiaire des butènes, et enfin en une seule étape.

I.1.1. La déshydrogénation catalytique des butènes (Fig. VI.1)

I.1.1.1. Les conditions opératoires

Les butènes ne sont obtenus qu'en mélanges (25 à 45 %) dans les coupes C_4 comprenant : n-butènes, isobutène, n-butane, isobutane (voir tableaux II.11 et II.28 du chapitre II). Pour assurer aux opérations de déshydrogénation une rentabilité convenable,

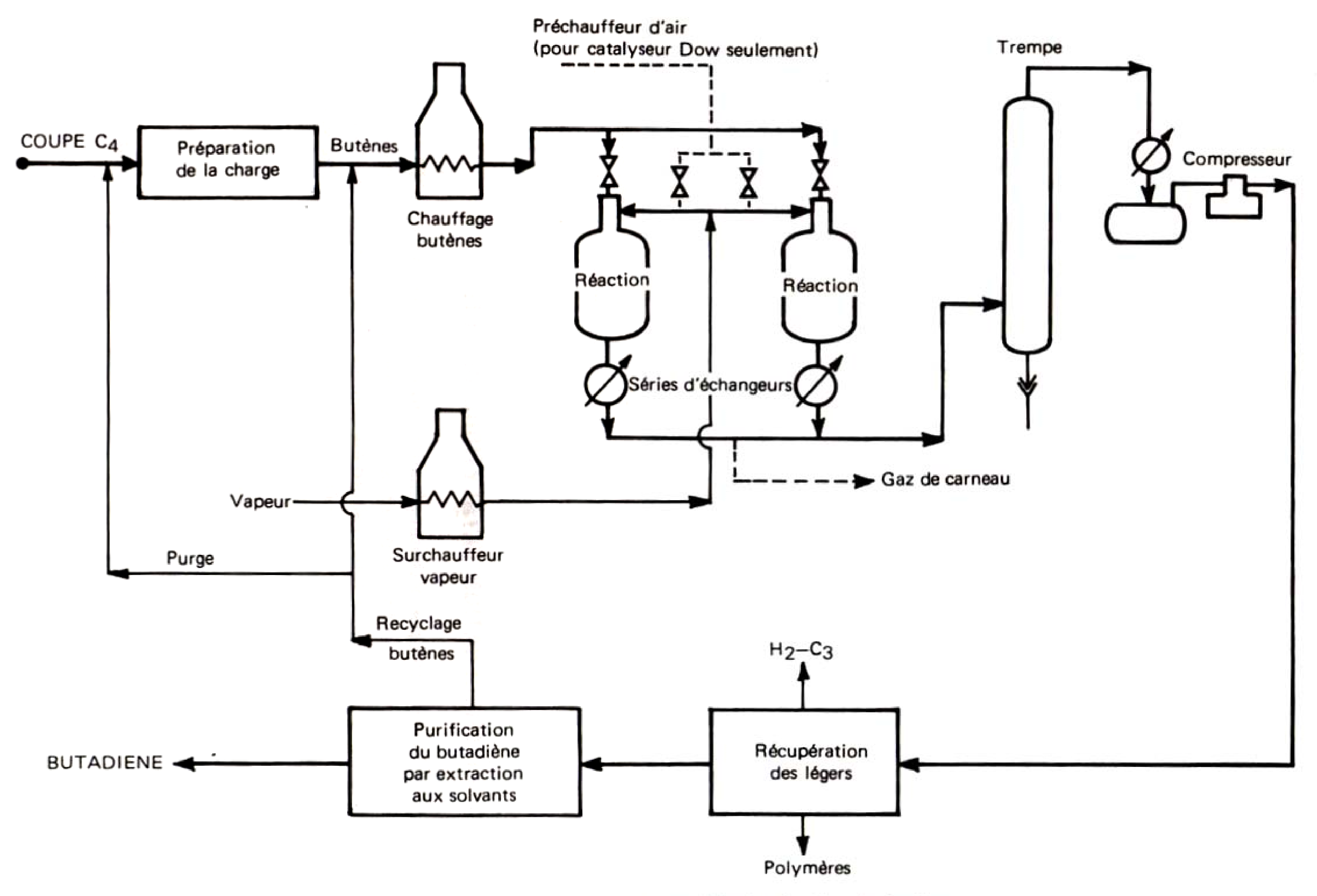


Fig. VI.1. Production de butadiène par déshydrogénation des butènes.

la concentration en n-butènes de la fraction C_4 de charge doit atteindre 70 % et de préférence 80 à 95 % ; en effet, la conversion des butènes en butadiène n'étant que partielle à chaque passage sur le catalyseur, il est nécessaire de recycler la partie non transformée. De ce fait, il faut éliminer, dans toute la mesure du possible, les autres hydrocarbures en C_4 pour éviter de perdre dans la purge une quantité trop importante de butènes non convertis.

Le prétraitement de la charge en vue d'atteindre ces concentrations a été abordé précédemment (voir chapitre III, paragraphes I.1 et I.3).

La déshydrogénation s'effectue selon le schéma suivant :

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 \\ \\ CH_3 - CH = CH - CH_3 \end{array}\right\} \rightleftarrows CH_2 = CH - CH = CH_2 + H_2$$

$$\Delta H^0_{298} = 124 \text{ kJ/mol}$$

Ces réactions sont équilibrées, endothermiques et exentropiques. La formation du butadiène est facilitée à température élevée et faible pression.

Pratiquement, les procédés industriels opèrent en présence de catalyseurs, à plus de **600° C** avec un important volant de **vapeur d'eau**, dont l'effet est de réduire la pression partielle des hydrocarbures et par ailleurs de ralentir la formation de coke.

Cette cokéfaction, selon son importance, nécessite ou non un fonctionnement par cycles dont la fréquence est proportionnelle à la quantité de coke déposé.

Le tableau VI.1 donne des exemples typiques de conditions opératoires et de résultats obtenus avec plusieurs catalyseurs.

Tableau VI.1

Performances réalisées par divers catalyseurs dans la déshydrogénation des butènes.

Catalyseur	Shell 105 $Fe_2O_3-Cr_2O_3$	Shell 205 $Fe_2O_3-Cr_2O_3$	Dow B Phosphate de Ni et Ca	Phillips 1490 Fe_2O_3– Bauxite
Température (° C)	620–680	620–680	600–680	620–680
Pression (10^6 Pa abs.)	–	0,15–0,18	0,16–0,20	0,15–0,18
Vapeur/butènes (mol/mol)	10–18/1	8/1	20/1	9–12/1
Vitesse spatiale (V.V.H.)	–	≃ 500	125–175	300–400
% de conversion par passe	20–30	26–28	jusqu'à 45	27–33
% de sélectivité en butadiène	80–70	75–73	90	76–69
Durée et fréquence de la régénération	1 h/7 j	1 h/24 h	15 min/30 min	pas

I.1.1.2. Les procédés

La déshydrogénation des butènes en présence de vapeur d'eau a été développée initialement par **Esso, Shell** et **Phillips,** etc.

En ce qui concerne le traitement des butènes, le principe de fonctionnement dans ce type de procédé est le suivant : la charge préchauffée est mélangée à de la vapeur surchauffée avant d'être introduite dans des réacteurs adiabatiques comportant des lits catalytiques d'une épaisseur de 80 à 90 cm. La température, initialement de 620° C, doit être augmentée progressivement avec l'usure du catalyseur. On le régénère par simple traitement à la vapeur. La pression de réaction est de 0,1 à $0{,}2.10^6$ Pa abs. ; elle atteint $0{,}5.10^6$ Pa abs. au cours de la régénération.

L'effluent des réacteurs est trempé par injection d'eau, puis par passage dans une suite d'échangeurs où l'on produit de la vapeur. Il est enfin refroidi par une nouvelle trempe à l'eau ou à l'aide d'un hydrocarbure lourd. Les condensats sont séparés, les gaz sont comprimés et envoyés à un train de distillations simples ou extractives qui permet d'éliminer les hydrocarbures légers, l'hydrogène et le gaz carbonique, d'extraire et de purifier le butadiène et de recycler les butènes non transformés.

Un cycle dure 30 min et comprend : une phase de réaction de 15 min, une autre de régénération de 11 min par passage d'air dilué à la vapeur sur le catalyseur, et enfin 2 min de purge avant et après la régénération.

I.1.2. La déshydrogénation catalytique du n-butane

Elle met en œuvre en une ou deux étapes le passage du n-butane au butadiène, avec la formation intermédiaire de n-butènes que l'on peut ou non isoler.

I.1.2.1. Les conditions opératoires

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightleftarrows \left\{\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH=CH_2 \\ CH_3-CH=CH-CH_3 \end{matrix}\right\} + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 127 \text{ kJ/mol}$$

$$\left.\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH=CH_2 \\ CH_3-CH=CH-CH_3 \end{matrix}\right\} \rightleftarrows CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 124 \text{ kJ/mol}$$

Ces réactions endothermiques et exentropiques sont équilibrées : à 600° C, on obtient pour la première, à pression atmosphérique, 57,7 % de conversion et pour la seconde 15,9 % de conversion. Sous 10 kPa abs., à la même température, la conversion est de 45,4 % pour la seconde.

Le catalyseur de déshydrogénation doit être suffisamment actif pour permettre des temps de contact très courts et l'utilisation de températures basses, afin de réduire les réactions de craquage thermique. Les dépôts de carbone sont éliminés par chauffage en présence d'un gaz contenant de l'oxygène ; de ce fait, le catalyseur doit être thermiquement stable afin de ne pas être désactivé au cours de cette période d'oxydation des dépôts.

Les meilleurs catalyseurs contiennent de l'alumine et de l'oxyde de chrome, mais ils ne peuvent être employés en présence de vapeur d'eau.

Les conditions opératoires sont les suivantes : température comprise entre **550 et 700° C,** pression faible, inférieure à **$0{,}1.10^6$ Pa abs.**

I.1.2.2. Les procédés

– *Le procédé Oleflex de U.O.P.*

La première unité industrielle en matière de déshydrogénation de butane en butènes a été réalisée par U.O.P. sur l'aire d'I.C.I. à Billingham (U.K.) en 1939-1940.

Le procédé U.O.P. comprenait un réacteur multitubulaire opérant avec un catalyseur **oxyde de chrome-alumine,** à **570° C** sous **$0{,}8.10^6$ Pa abs.** à l'entrée, avec une perte de charge de $0{,}5.10^6$ Pa abs. dans les tubes (longueur 5 m, diamètre 7,5 cm) ; la conversion par passe était de 22,5 % avec une sélectivité molaire de 80 à 90 %.

Il existe une version moderne de cette technologie appelée Oleflex qui, associée à une unité Olex de séparation des oléfines sur tamis moléculaires, permet d'obtenir des coupes riches en n-butènes.

– *Le procédé Star de Phillips*

Il comprend les étapes suivantes :

. Déshydrogénation du n-butane en butènes.

. Séparation des butènes, du butane non converti et des autres produits par distillations fractionnées et extractives en présence d'une solution aqueuse de furfural. Recyclage du n-butane.

. Déshydrogénation des butènes en butadiène.

. Séparation et purification du butadiène par distillation extractive au furfural. Recyclage des butènes.

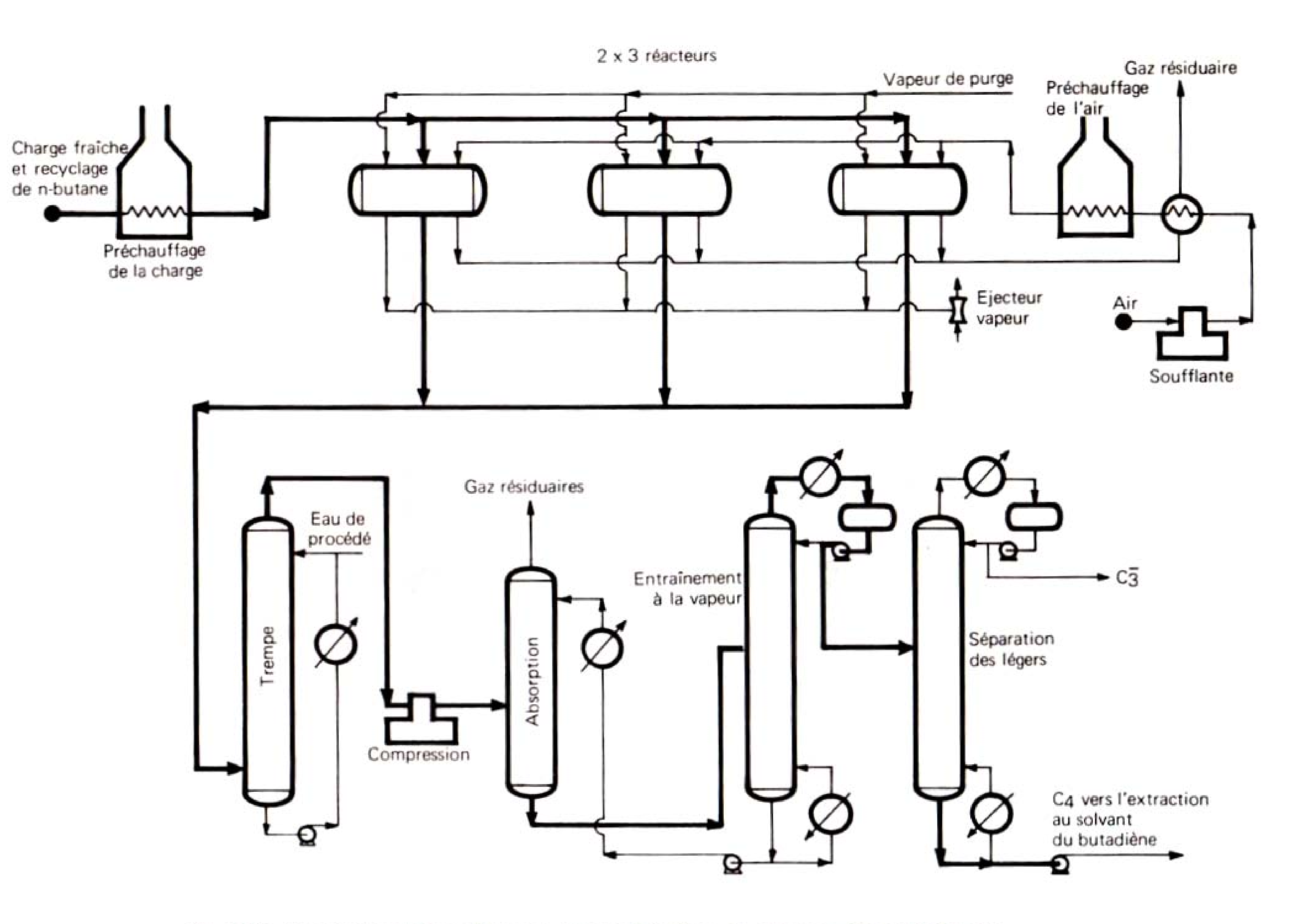


Fig. VI.2. Production de butadiène par déshydrogénation du n-butane. Procédé Houdry.

La déshydrogénation du butane s'effectue de façon isotherme dans des réacteurs multitubulaires. Longueur : 3,5 m, diamètre : 5 cm.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température	**565–590° C**
Pression	**0,1 à 0,2.10^6 Pa abs.**
Vitesse spatiale	700
Conversion par passe	30 %
Sélectivité molaire	80 %.

La charge à 98 % de n–C_4 doit préalablement être séchée. Le procédé est cyclique, les réacteurs étant alternativement 1 h en déshydrogénation et 1 h en régénération ; celle-ci est effectuée sous 0,7.10^6 Pa abs. avec un gaz contenant 2 à 3 % d'oxygène.

La déshydrogénation des butènes peut être réalisée selon l'un quelconque des procédés déjà cités à ce sujet.

– *Le procédé catadiène de Houdry (Fig. VI.2)*

Il a été le plus répandu des procédés d'obtention du butadiène par déshydrogénation et il conduit, à partir d'une charge contenant 95 % ou plus de n–C_4, et en une seule étape, à un mélange de butènes et de butadiène. Le butadiène est séparé ; butènes et butane non transformés sont recyclés. Le catalyseur, alumine activée contenant 18 à 20 % poids d'**oxyde de chrome,** a une durée de vie supérieure à 6 mois. Il est placé dans une série de réacteurs horizontaux garnis de briques réfractaires ; l'alumine inerte est mélangée au catalyseur en vue d'assurer une bonne répartition des calories nécessaires à la réaction et une haute capacité calorifique du lit catalytique.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température	**600–675° C**
Pression	**15 à 70 k Pa abs.**
Vitesse spatiale	300
V.V.H. (liquide)	1 à 3
Conversion par passe	50 à 60 %.

Le procédé est cyclique. La charge et le recyclage de C_4 sont préchauffés à 600° C et envoyés sur le lit catalytique. Il se forme du butadiène, des butènes, quelques sous-produits gazeux et du coke. Après une période de réaction de 5 à 10 min selon le nombre de réacteurs de l'unité, la température chute de 15 à 20° C. La régénération est alors mise en œuvre ; elle dure de 5 à 10 min. Le réacteur est d'abord purgé à la vapeur d'eau, puis on introduit de l'air à 600° C pour brûler les dépôts de carbone formés ; la chaleur dégagée élève la température du lit catalytique. Après cette régénération à pression

atmosphérique et l'arrêt d'admission d'air, on introduit un gaz combustible pour éliminer l'excès d'oxygène et rendre le catalyseur réducteur. Le temps consacré à ces périodes de transition est au minimum de 3 à 5 min. Un cycle complet a donc une durée totale de 15 à 30 min.

En jouant sur la longueur des périodes de transition, on voit que pour obtenir un fonctionnement continu, il est nécessaire d'opérer avec un minimum de trois réacteurs (réaction, régénération et purge). Lorsque la capacité augmente, il est plus rentable ensuite de prendre 5 réacteurs, un seul est en purge, puis 7. Il est impossible au-delà de ne conserver qu'un seul réacteur en purge car la période de transition devient trop faible.

I.2. LA DESHYDROGENATION PAR ACTION D'UN AGENT OXYDANT

Cette méthode présente deux variantes :

— La combinaison de l'hydrogène avec l'**iode** que l'on régénère par traitement à l'oxygène. Cette solution étudiée par **Shell** dans son **procédé Idas** n'a pas donné lieu à des réalisations industrielles suivies, pour des raisons de corrosion et surtout de pertes d'iode.

— La déshydrogénation par l'**oxygène** avec formation d'eau.

Elle met en œuvre la réaction suivante :

$$C_4H_8 + 1/2\,O_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2O \quad \Delta H^o_{298} = -\,115 \text{ à } 130 \text{ kJ/mol}$$

(selon l'isomère concerné).

Elle se déroule entre **400 et 600° C**, sous **$0{,}15.10^6$ Pa abs.**, en présence de catalyseurs à base de **molybdate ou de phosphate de bismuth**, dopés par divers métaux de transition. On opère avec des rapports molaires O_2/butènes de l'ordre de 1 et vapeur d'eau/butènes de 30 à 50. La conversion par passe atteint 60 % et la sélectivité en butadiène près de 95 % molaire.

Si on effectue une comparaison avec la déshydrogénation directe, l'addition de 10 à 20 % volume d'oxygène à la charge permet d'augmenter la capacité de production d'au moins 25 % en élevant le rendement par passe.

Les effets de l'oxygène sont les suivants :

- Déplacement de l'équilibre par combustion de l'hydrogène produit dans la réaction.
- Réduction du gradient de température à travers le lit catalytique, puisque la réaction devient exothermique.
- Elimination des dépôts de coke, donc accroissement de la durée de vie du catalyseur et éventuellement suppression du fonctionnement par cycles.

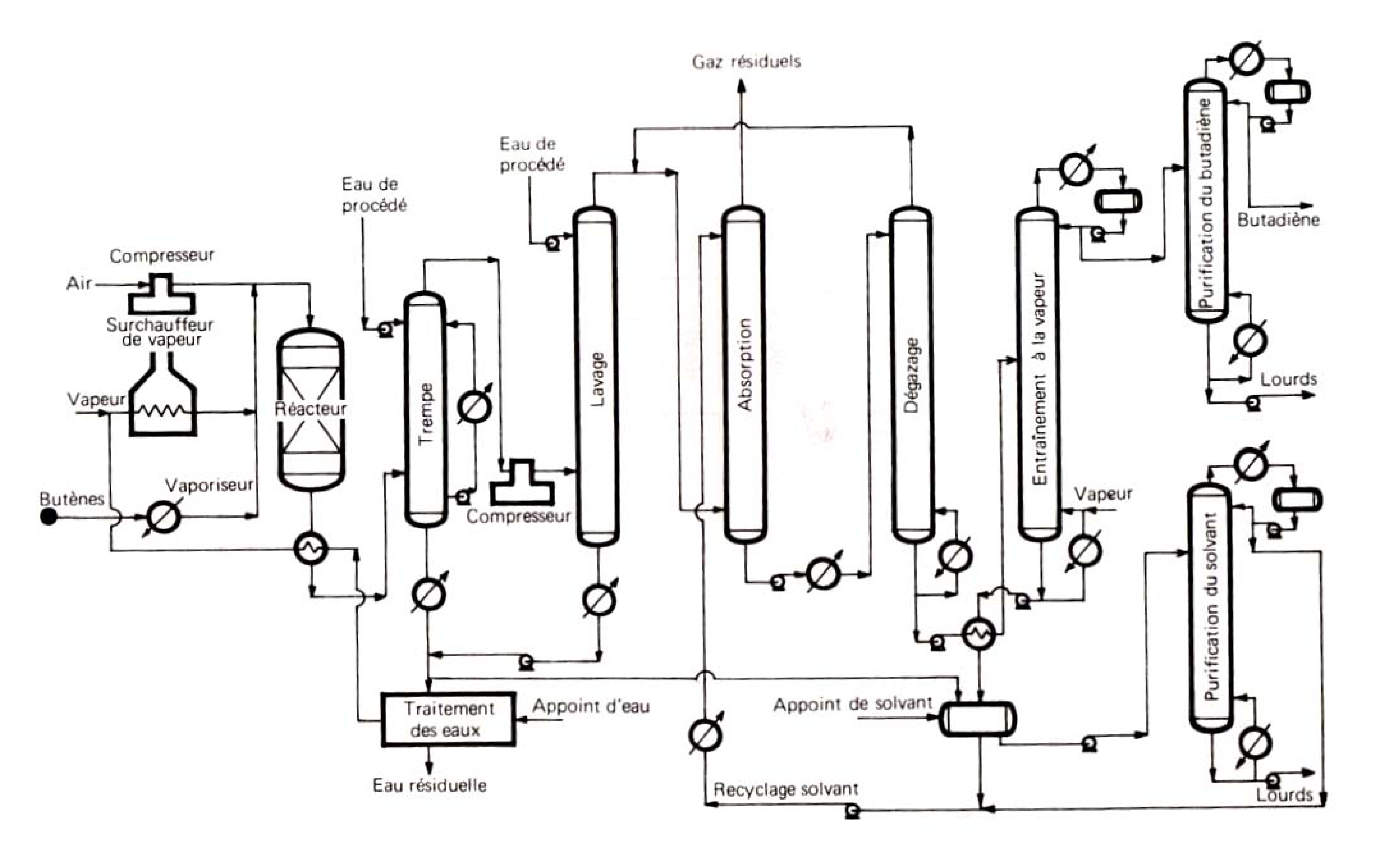


Fig. VI.3. Production de butadiène par déshydrogénation oxydante des n-butènes. Procédé Pétro-Tex Oxo-D.

Divers procédés ont été développés, notamment par **B.P. Chemical, Shell, Polymer Corporation**, etc., mais les principales réalisations industrielles en la matière sont dues à **Phillips (procédé O.X.D.** utilisé à l'origine dans son unité de Borger, Texas, actuellement fermée) et à **Petro-Tex (procédé Oxo-D** employé dans les installations de Tenneco à Houston, Texas, de Firestone à Orange, Texas, etc.). La figure VI.3 fournit un schéma de principe de la technologie Petro-Tex.

I.3. DONNEES ECONOMIQUES

Les principales données économiques sur les procédés d'obtention du butadiène par déshydrogénation, employés à l'échelle industrielle, font l'objet du tableau VI.2.

Tableau VI.2

Production de butadiène par déshydrogénation. Données économiques.
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982).
Capacité de production : 50 000 t/a

Procédé	Houdry	Petro-Tex (Oxo-D)
Nature de la charge	Butane	Butènes
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	350	150
Consommations par tonne de butadiène :		
Matières premières	1,680	1,115
Produits chimiques (FF)	30	15
Utilités :		
Vapeurs (t)	1,8	6,6
Electricité (kWh)	290	400
Combustible (10^6 kJ)	30	–
Eau de refroidissement (m^3)	380	500
Eau de procédé (m^3)	5	8
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	5	4

I.4. USAGES ET PRODUCTEURS

Les spécifications commerciales moyennes requises pour la production d'élastomères sont résumées dans le tableau VI.3.

Tableau VI.3

Spécifications commerciales moyennes du butadiène pour élastomères

Composés		Spécifications	
		SBR en solution	SBR en émulsion
Butadiène–1,3 (% pds) mini.		99,0	99,0
C_5 et C_5+	(ppm) maxi.	4 000	4 000
Dimères du butadiène	(ppm) maxi.	1 000	1 000
Acétyléniques	(ppm) maxi.	100	350
Propadiène	(ppm) maxi.	50	50
Butadiène–1,2	(ppm) maxi.	150	100
Composés oxygénés	(ppm) maxi.	3 000	3 000
Peroxydes (H_2O_2)	(ppm) maxi.	5	10
Méthanol	(ppm) maxi.	15	–
Composés carbonylés (acétaldéhyde)	(ppm) maxi.	50	600
Soufre (H_2S)	(ppm) maxi.	5	5
Résidus non volatils	(ppm) maxi.	1 000	1 000
Inhibiteur (t-butylcatéchol)	(ppm) maxi.	100	100

Les usages ainsi que les productions, capacités de fabrication et consommations de butadiène pour 1981 en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon sont pour leur part rassemblés dans le tableau VI.4.

Tableau VI.4

Production et consommation de butadiène en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon	Monde
Usages chimiques (% produits)				
SBR (latex inclus)	46	50	58	56
Polybutadiène	23	22	30	22
Résines ABS	8	5	6	4
Nylon 66	–	10	–	4
Néoprène	7	5	–	6
Caoutchouc nitrile	7	3	4	4
Divers	9	5	2	4
Total	100	100	100	100
Origine (% produit)				
Vapocraquage	100	74	100	80
Déshydrogénation (1)	–	26	–	20
Total	100	100	100	100
Production (10^6 t/a)	1,50	1,40	0,52	–
Capacité (10^6 t/a)	2,20	2,40	1,05	7,50
Consommation (10^6 t/a)	1,10	1,60	0,60	3,70

(1) Il existe des unités de déshydrogénation également en Amérique du Sud (220 000 t/a), en U.R.S.S., Roumanie et Pologne (420 000 t/a).

II. L'ISOBUTENE

La principale application de l'isobutène dans le domaine des élastomères réside dans l'obtention d'un caoutchouc spécial : le caoutchouc butyl, par copolymérisation avec de petites quantités d'isoprène. Il sert essentiellement à la fabrication de chambres à air, mais sa production reste modeste puisqu'elle ne représente que 10 % à peine de celle du S.B.R.

On emploie également l'isobutène pour l'obtention d'additifs pour huiles (polyisobutènes), de détergents (di et triisobutylènes) et actuellement à la fabrication de MTBE.

Il provient soit :

– De l'extraction des coupes C_4 de vapocraquage ou de craquage catalytique (chapitre III, paragraphe I.3.2).

– De la déshydrogénation de l'isobutane selon des techniques analogues à celles employées avec le butadiène (voir chapitre VI, paragraphe I) dans des conditions opératoires sensiblement identiques, plus particulièrement développées par **U.O.P. (procédé Oleflex), Houdry (procédé catadiène) et Phillips (procédé Star).**

Les données économiques relatives à la production de 50 000 t/a d'isobutène par le procédé Houdry sont rassemblées dans le tableau VI.5.

Tableau VI.5

Production d'isobutène. Procédé Houdry.
Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Capacités (t/a)	50 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	380
Consommations par tonne d'isobutène	
Matières premières :	
Charge (isobutane) (t)	1,430
Produits chimiques et catalyseur (FF)	30
Utilités :	
Electricité (kWh)	450
Eau de refroidissement (m^3)	300
Eau de chaudière (m^3)	4
Combustible (10^6 kJ)	2,1
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	5

Les productions et consommations de l'isobutène en 1981 sont données dans le tableau III.14 (chapitre III).

III. L'ISOPRENE

La découverte des méthodes de polymérisation stéréospécifique, qui a permis de produire du polyisoprène cis-1,4 pratiquement pur (le caoutchouc naturel contient 85 % de cet isomère), pose le problème de la production économique de l'isoprène monomère $E_{1,013} = 34^o$ C, $d_4^{20} = 0,681$).

L'extraction de l'isoprène de la coupe C_5 des effluents de vapocraquage constitue une première solution et sa synthèse selon diverses voies autant d'autres possibilités ; toutes restent cependant économiquement marginales en regard des niveaux de prix des produits naturels.

III.1. LES PROCEDES DE SYNTHESE

III.1.1. La déshydrogénation de l'isopentane. Procédés Houdry, U.O.P.

L'isopentane est disponible en quantités notables dans les coupes C_5 de craquage catalytique (voir chapitre II, paragraphe III.1) et peut être produit par isomérisation du n-pentane. Mais comme il est très recherché pour la fabrication des essences à cause de son indice d'octane élevé, il est une matière première difficilement accessible et coûteuse pour la pétrochimie.

C'est pourquoi les techniques développées par Houdry et U.O.P. pour l'obtention du butadiène (voir chapitre VI, paragraphe I.1.2) et appliquées dans des conditions opératoires analogues à la déshydrogénation de l'isopentane ne connaissent pas dans ce cas le succès qu'elles ont acquis par ailleurs.

Les réactions mises en œuvre sont les suivantes :

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - CH_3 \rightleftharpoons CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - CH_2 - CH_3 + H_2$$

$$\Delta H^o_{298} = 123 \text{ kJ/mol (pour le mélange d'isomères)}$$

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH_2 - CH_3 \rightleftharpoons CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2 + H_2$$

$$\Delta H^o_{298} = 121 \text{ kJ/mol}$$

III.1.2. La déshydrogénation des isoamylènes. Procédé Shell

La fraction essence légère de craquage catalytique contient 30 à 40 % d'isoamylènes : méthyl-2 butène-1 et méthyl-2 butène-2 (voir chapitre II, paragraphe III.1). On peut les obtenir à 95–99 % de pureté en réalisant une extraction en deux étapes (technologie Arco par exemple) :

. tout d'abord à l'aide d'une solution d'acide sulfurique

. puis au moyen d'un hydrocarbure tel que le n-hexane, qui opère sur la phase aqueuse formée dans la première étape, et est ensuite récupéré par simple distillation.

Au cours de cette opération il se produit une isomérisation de la double liaison, de sorte que le mélange final contient approximativement 90 % de méthyl-2 butène-2 et 10 % de méthyl-2 butène-1. L'un et l'autre de ces deux isomères conduisent par déshydrogénation à l'isoprène, selon la réaction suivante :

$$CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - CH_2 - CH_3 \text{ ou } CH_3 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH - CH_3 \longrightarrow CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - CH = CH_2 + H_2$$

$$\Delta H^o_{298} = 120 \text{ kJ/mol}$$

Cette transformation, analogue à celle des butènes en butadiène (voir chapitre VI, paragraphe I.1.1), est réalisée par Shell en présence de **vapeur d'eau,** sur un catalyseur **Fe_2O_3–Cr_2O_3–K_2CO_3,** aux environs de **600° C.** L'effluent est refroidi par de l'huile qui absorbe les polymères formés. Puis le gaz est comprimé avant la séparation qui comprend une distillation extractive à l'acétonitrile aqueux, puis une rectification de l'isoprène.

Shell revendique la possibilité de traiter simultanément des butènes et des isoamylènes pour produire du butadiène et de l'isoprène.

Un aperçu de la composition des effluents de l'extraction à l'acide sulfurique et de la déshydrogénation est donné dans le tableau VI.6.

Tableau VI.6

Composition des effluents en C_5 de l'extraction et de la déshydrogénation (% pds)

Hydrocarbure	Effluent de l'extraction à l'acide sulfurique	Effluent de la déshydrogénation
C_4	Trace	0,9
Isopentane	0,3	0,2
n-pentane	0,1	0,1
Pentène-1	0,2	0,1
Méthyl-3 butène-1	0,1	4,2
Méthyl-2 butène-1	8,7	23,9
Méthyl-2 butène-2	87,5	39,4
Isoprène	0,0	29,3
Pentène-2 trans	0,5	0,1
Pentène-2 cis	0,2	
Pipérylène cis et trans	0,0	0,3
C_6+	2,4	1,5

Les techniques d'obtention du butadiène peuvent être, pour la plupart, étendues à la fabrication de l'isoprène. C'est le cas des déshydrogénations en présence d'halogènes (type procédé Idas de Shell) ou à l'oxygène (type procédé Phillips, deuxième étape).

Une autre source d'isoamylènes est obtenue par dismutation de la coupe C_4 dédiénisée selon une technique dérivée des travaux de **Phillips (procédé Triol).** Dans une première étape, à partir de la coupe C_4, l'isobutène et le n-butène-2 entrent en réaction pour donner des isopentènes et du propylène. Ce dernier réagit à son tour avec l'isobutène pour fournir une nouvelle quantité d'isopentènes et de l'éthylène. Celui-ci, par réaction avec les isohexènes, sous-produits lourds de la transformation du butène-1 et de l'isobutène, régénère dans une seconde étape les réactifs de départ.

Dans ces conditions, les isoamylènes peuvent, par déshydrogénation, donner l'isoprène. Pour 1 tonne d'isoprène formé, on met en œuvre 1,16 t d'isobutène et 1,10 t de n-butène. Il se forme, en outre, 0,165 t d'éthylène, 0,059 t de propylène et 0,675 t de produits combustibles.

III.1.3. Le procédé Goodyear. Scientific Design (Fig. VI.4)

Ce procédé a donné lieu à la réalisation d'une unité à Beaumont (Texas), détruite accidentellement en 1974 et non reconstruite depuis. Il réalise à partir de propylène la transformation suivante en trois étapes :

— Dimérisation :

$$2CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow CH_2=\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$$

$$\Delta H^o_{298} = 96 \text{ kJ/mol}$$

— Isomérisation :

$$CH_2=\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}=CH-CH_2-CH_3$$

$$\Delta H^o_{298} = -6 \text{ kJ/mol}$$

— Craquage :

$$CH_3-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}=CH-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_2=\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}-CH=CH_2 + CH_4$$

$$\Delta H^o_{298} = 63 \text{ kJ/mol}$$

La **dimérisation** du propylène (coupe C_3 de vapocraquage) est effectuée en présence de **tripropylaluminium** comme catalyseur, à **150—200° C**, sous **20,0.10^6 Pa abs.** Le temps de séjour est d'environ 15 min. La sélectivité molaire atteint 90 à 95 % pour une conversion par passe allant de 60 à 95 %. Afin de ne pas avoir une consommation excessive de catalyseur, on doit éviter la présence de composés polaires ou d'oxygène.

L'effluent du réacteur est détendu pour récupérer en fond le catalyseur que l'on recycle. Les produits de tête : méthyl-2 pentène-1, propylène et les hydrocarbures légers sont séparés par distillation.

L'**isomérisation** du méthyl-2 pentène-1 en méthyl-2 pentène-2, précurseur de l'isoprène, est réalisée vers **150—300° C** sur **catalyseur acide** (acide phosphorique), en lit fixe. La sélectivité est élevée : 98—99 % molaire ; la conversion par passe atteint 85 %. Une séparation par distillation permet de recycler le méthyl-2 pentène-1 non transformé.

La **pyrolyse** s'effectue dans un four à environ **650—700° C**, en présence d'initiateurs de radicaux (HBr ou de préférence des **peroxydes**) et de **vapeur d'eau**. Le temps de séjour est de l'ordre du 1/10 de seconde. L'effluent est trempé afin de récupérer le catalyseur, puis déméthanisé. Les autres hydrocarbures légers sont entraînés à la vapeur par rebouillage ; enfin, l'isoprène est séparé par simple distillation. Un schéma de principe de ce procédé est présenté à la figure VI.4.

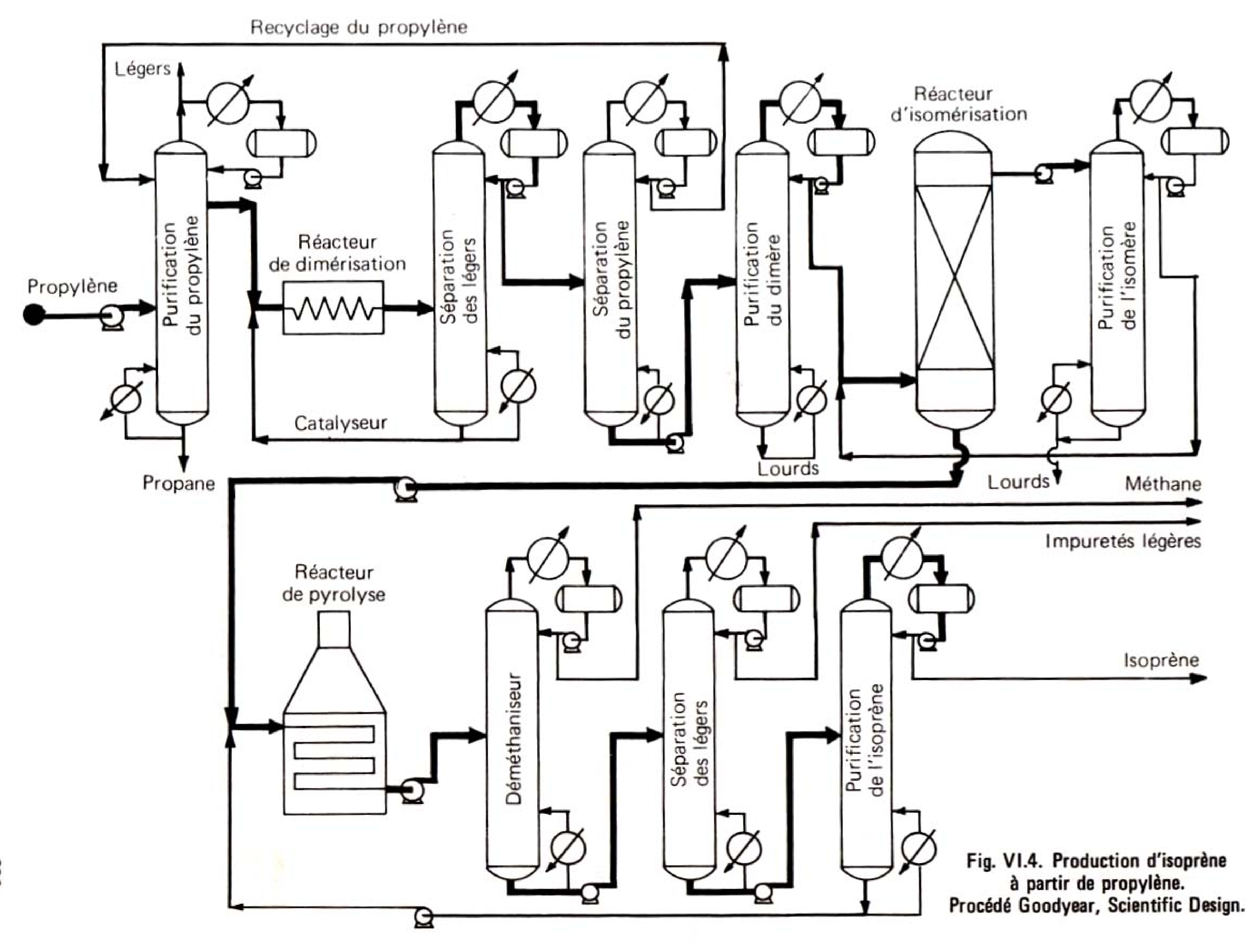


Fig. VI.4. Production d'isoprène à partir de propylène. Procédé Goodyear, Scientific Design.

III.1.4. Les procédés partant d'isobutène et de formol (Fig. VI.5)

Les principaux développements effectués dans ce domaine qui, pour certains, ont abouti à des réalisations industrielles, sont notamment ceux de **Bayer, Davy Powergas, I.F.P., Kuraray, de l'Union Soviétique,** etc.

A partir d'une coupe C_4 contenant de l'isobutène, ces procédés permettent d'obtenir de l'isoprène : par addition de formol dans une première étape **(réaction de Prins)**, puis par craquage catalytique du dioxanne formé dans un second temps :

$$(CH_3)_2-C=CH_2 + 2HCHO \rightarrow \text{(CH}_3)_2\text{C}\langle^{CH_2-CH_2}_{O\;-\;CH_2}\rangle\text{O} \qquad \Delta H^o_{298} = -54 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{(CH}_3)_2\text{C}\langle^{CH_2-CH_2}_{O\;-\;CH_2}\rangle\text{O} \rightarrow CH_2=\underset{\substack{|\\CH_3}}{C}-CH=CH_2 + HCHO + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = 125 \text{ kJ/mol}$$

Chacune de ces réactions s'accompagne de la formation de sous-produits, qui sont des alcools complexes, parfois appelés Résidols. Ces mélanges peuvent servir notamment à la préparation de résines phénoliques et maléiques ou de plastifiants.

Dans la première étape, on fait réagir d'une part la coupe C_4, d'autre part une phase aqueuse comprenant une solution d'**acide sulfurique** peu concentrée (de 1 à 10 % poids selon le procédé) et le formol ; cette opération s'effectue soit à contre-courant dans une série de réacteurs agités et refroidis, soit à cocourant dans une sorte de colonne d'extraction pourvue d'un dispositif d'agitation avec élimination de la chaleur de réaction par passage dans un échangeur externe d'une partie du milieu réactionnel. La température est de l'ordre de **65 à 70° C**, la pression de **$1{,}0.10^6$ Pa abs.** environ. L'isobutène donne le **diméthyl-4,4 métadioxanne-1,3** (4–4 DMD). Par une réaction secondaire, il fournit de l'alcool t-butylique. Les autres oléfines réagissent plus lentement pour donner d'autres dioxannes. Les sélectivités par rapport au formol et à l'isobutène atteignent 95 et 90 % mol respectivement pour des conversions par passe supérieures à 50 et 80 %, voire 90 %. Par décantation, l'effluent du réacteur fournit deux phases : l'une organique, l'autre aqueuse. La première est tout d'abord neutralisée à la soude, puis lavée et ensuite débarrassée par distillation des C_4 non transformés et des produits plus légers ou plus lourds que le 4–4 DMD. La phase aqueuse subit, avant d'être recyclée, un traitement de reconcentration et de purification, par exemple par passage dans un extracteur opérant à contre-courant avec les C_4 résiduaires pour en retirer les constituants organiques, puis dans un évaporateur.

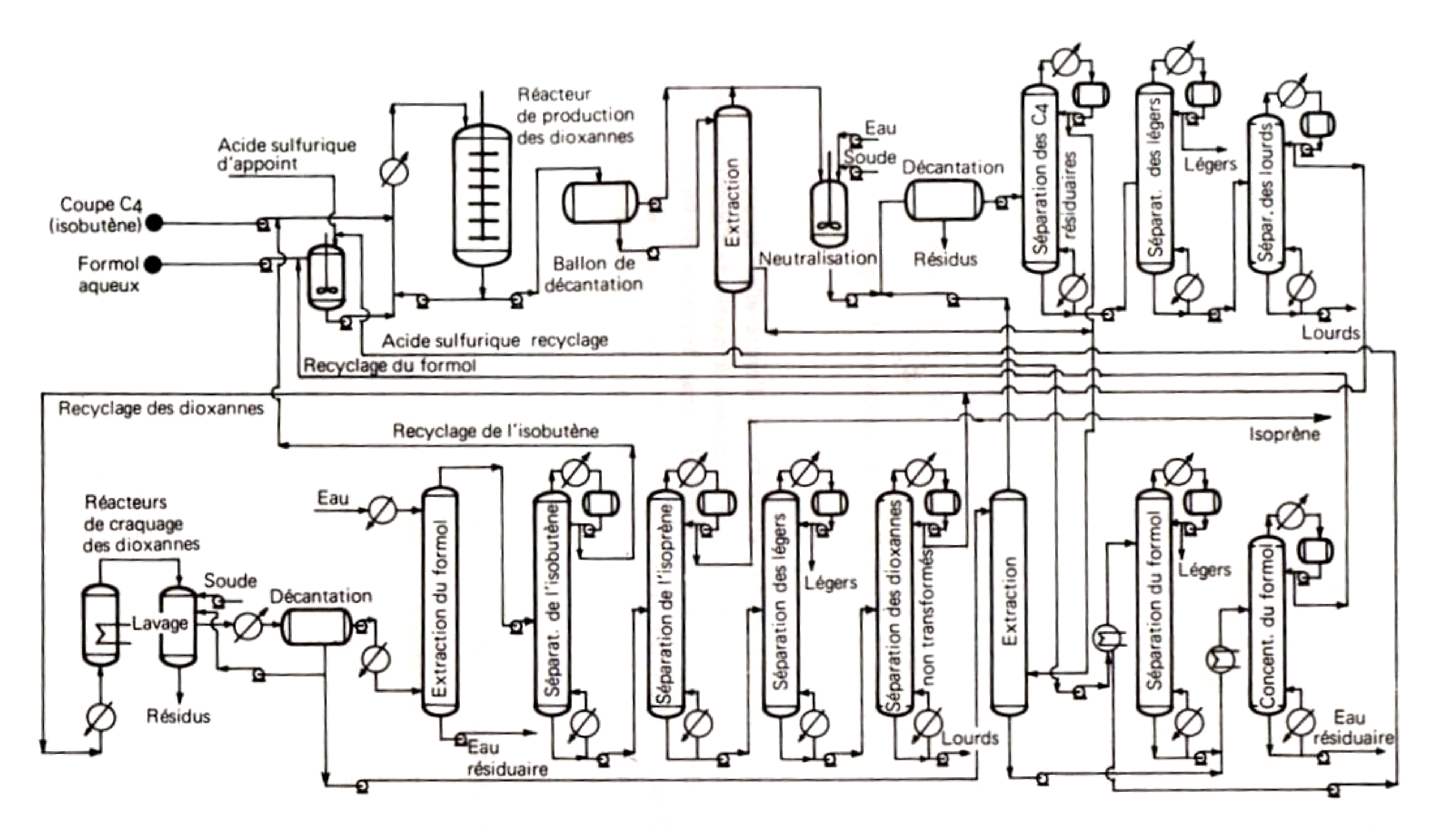


Fig. VI.5. Production d'isoprène à partir d'isobutène et de formol.

Dans la seconde étape, les dioxannes sont vaporisés, surchauffés, avant d'être **craqués** sur un catalyseur solide **(acide phosphorique supporté)** en présence de vapeur d'eau. La réaction, endothermique, a lieu aux environs de **200–250° C**, sous **0,1 à 0,2.10^6 Pa abs.** ; la chaleur nécessaire est apportée par introduction de vapeur surchauffée ou par chauffage du support du catalyseur qui opère soit en lit mobile, soit en lit fluide ou fixe, et suppose alors un fonctionnement cyclique pour éliminer les dépôts de coke formés. La sélectivité en isoprène est de l'ordre de 80 à 90 % mol avec une conversion par passe de 50 à 60 %. Le 4–4 DMD produit l'isoprène ; les autres dioxannes présents sont décomposés en isomères de l'isoprène (pipérylène, etc.), tandis que l'alcool t-butylique, également contenu en faible quantité, donne de l'isobutène. Un train de séparation, constitué de laveurs, extracteurs et colonnes à distiller, permet d'assurer le recyclage du 4–4 DMD non transformé, ceux de l'isobutène et du formol, et d'obtenir l'isoprène aux spécifications commerciales.

La pureté de l'isoprène est fonction de celle du dioxanne et par suite de la composition de la coupe C_4. On obtient un produit à 98,5 % poids minimum.

Un schéma de procédé simplifié est présenté sur la figure VI.5.

Remarque :

Plusieurs sociétés ont étudié, et certaines d'entre elles développé, des techniques dérivées des précédentes : obtention de l'isoprène à partir de l'isobutène et du formol en une étape (**British Hydrocarbon Chemical, Japan Institute of Physical and Chemical Research, Marathon, Sun Oil, Tokyo Institute of Technology,** etc.), remplacement du formol par le méthanol et l'oxygène ou par l'éther méthylique (**Idemitsu Petrochemical, Sumitomo,** etc.).

III.1.5. Le procédé Snam (Fig. VI.6)

Il utilise comme matières premières l'**acétylène** et l'**acétone,** qui présentent l'inconvénient d'être des produits déjà élaborés, donc coûteux ; mais les opérations chimiques mises en jeu et les appareillages nécessaires sont assez simples ; les rendements par ailleurs sont élevés. Les principales étapes de la transformation sont les suivantes :

– Addition :

$$(CH_3)_2C=O + CH\equiv CH \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)-C\equiv CH \qquad \Delta H^o_{298} = -63 \text{ kJ/mol}$$

méthylbutynol

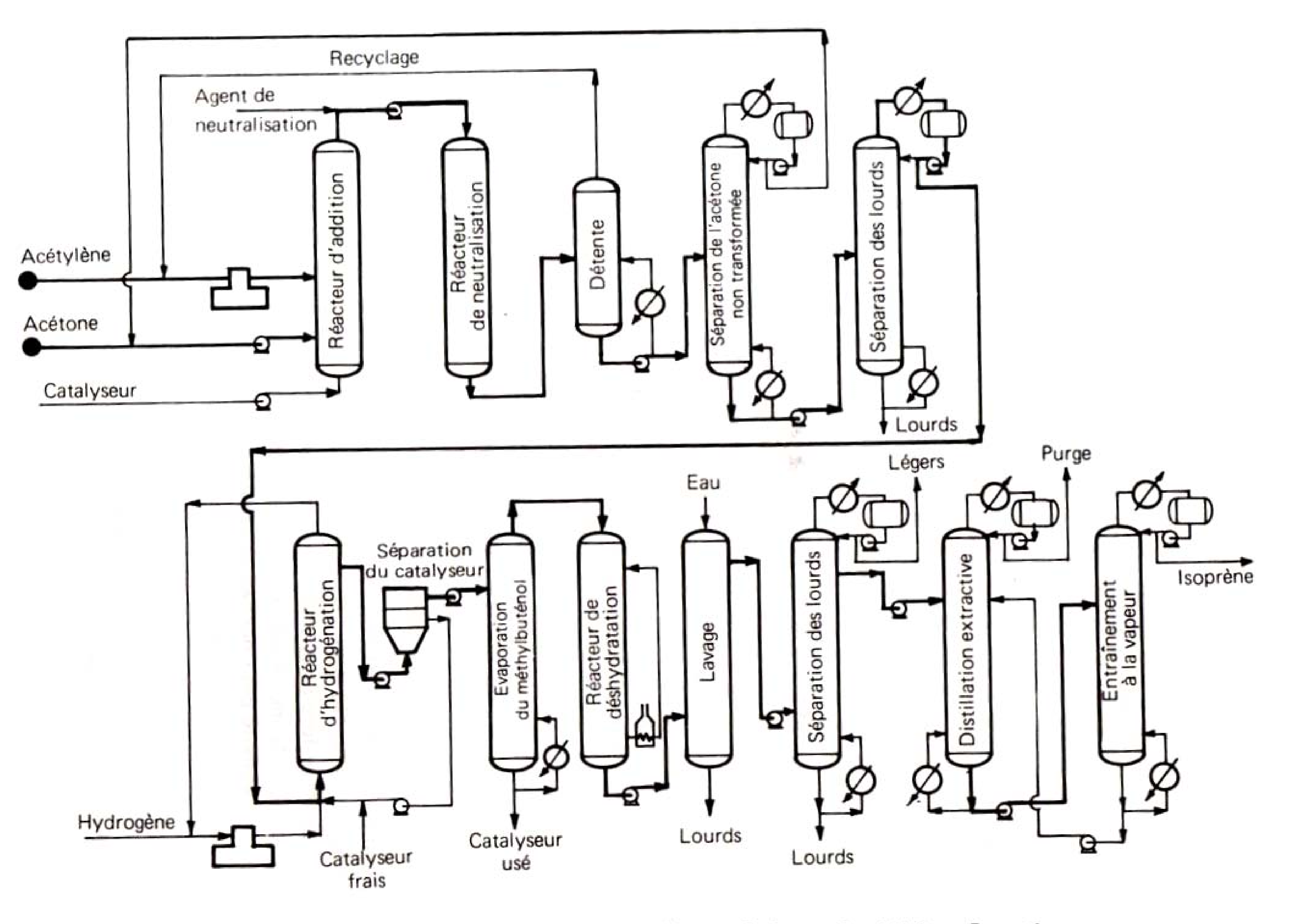


Fig. VI.6. Production d'isoprène à partir d'acétylène et d'acétone. Procédé Snam-Progetti.

– Hydrogénation sélective :

$$\begin{matrix} CH_3 & & OH \\ & \diagdown \diagup & \\ & C & \\ & \diagup \diagdown & \\ CH_3 & & C \equiv CH \end{matrix} \xrightarrow{H_2} \begin{matrix} CH_3 & & OH \\ & \diagdown \diagup & \\ & C & \\ & \diagup \diagdown & \\ CH_3 & & CH = CH_2 \end{matrix} \qquad \Delta H^o_{298} = -167 \text{ kJ/mol}$$

méthylbuténol

– Déshydratation :

$$\begin{matrix} CH_3 & & OH \\ & \diagdown \diagup & \\ & C & \\ & \diagup \diagdown & \\ CH_3 & & CH = CH_2 \end{matrix} \longrightarrow CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2 + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = 33 \text{ kJ/mol}$$

La **réaction d'addition** est effectuée à une température de **10 à 40° C**, sous **$2{,}0.10^6$ Pa abs.**, en présence d'une solution de **potasse** comme catalyseur. On opère dans l'ammoniac liquide et avec un excès d'acétylène (2/1), afin d'éviter la formation de sous-produits à partir de l'acétone. Le rendement de la réaction atteint 96 % mole.

On obtient 50 à 60 moles de produits par mole de potasse. La transformation est arrêtée par neutralisation du catalyseur.

Une détente permet de récupérer et de recycler l'acétylène non transformé et l'ammoniac. Le méthylbutynol est ensuite purifié par distillation dans deux colonnes ; la première assure l'élimination de l'acétone non converti en tête ; la seconde sépare les lourds et un azéotrope à 28 % poids d'eau. Le rendement après distillation est de 95 % mole.

L'**hydrogénation** est effectuée directement sur l'azéotrope, sous **0,5 à 1.10^6 Pa abs.**, à une température de **30 à 80° C**, en présence d'un catalyseur au **palladium.** La conversion est totale. Il se forme moins de 1 % mole de méthylbutanol. L'hydrogène non transformé est recyclé, de même que le catalyseur que l'on sépare par centrifugation. Le produit restant est évaporé pour donner un azéotrope méthylbuténol-eau à 77 % poids d'hydrocarbure qui passe directement à la section suivante.

La **déshydratation** est réalisée à **pression atmosphérique**, à **250–300° C**, sur **alumine** ; la conversion est quasi totale. Quelques sous-produits sont retenus par lavage à l'eau. Le catalyseur est facilement régénéré par combustion des dépôts de carbone.

On obtient finalement de l'isoprène à 98,5 % poids avec une teneur maximale en oléfines de 1,5 %. La figure VI.6 présente un schéma de principe du procédé Snam.

III.2. DONNEES ECONOMIQUES

Les principales données économiques disponibles sur les procédés industriels de synthèse de l'isoprène sont rassemblées dans le tableau VI.7.

Tableau VI.7

Production d'isoprène. Données économiques. (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 50 000 t/a

Procédé	Shell	Goodyear	Kuraray	Snam
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	420	230	250	150
Consommations par tonne de produit :				
Matières premières (t) :				
Isoamylènes (coupe C_5)	3,50	–	–	–
Propylène	–	2,10	–	–
Isobutène (coupe C_4)	–	–	4,68	–
Formol (100 %)	–	–	0,76	–
Acétylène	–	–	–	0,45
Acétone	–	–	–	1,00
Sous-produits (t) :				
Coupe C_5	2,20	–	–	–
Coupe C_4	–	–	3,55	–
Combustible	0,30	–	0,18	–
Catalyseurs et produits chimiques :				
Divers (FF)	125	115	35	65
Hydrogène (kg)	–	–	–	40
Ammoniac (kg)	–	–	–	7
Acide sulfurique (kg)	15	–	10	55
Soude (ou potasse) (kg)	10	–	8	(20)
Chlorure d'ammonium (kg)	–	–	–	40
Solvants (kg)	80	–	–	–
Utilités :				
Vapeur (t)	5	9,5	11,5	12
Electricité (kWh)	500	220	75	890
Combustible (10^6 kJ)	65	13	7	1,5
Eau de refroidissement (m^3)	620	450	520	650
Eau de procédé (m^3)	10	–	10	1
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	8	6	7	5

III.3. USAGES ET PRODUCTEURS

Les spécifications moyennes de l'isoprène, issu de ce type d'installations, font l'objet du tableau VI.8.

Tableau VI.8

Spécifications commerciales moyennes de l'isoprène de synthèse

Composés		Spécifications
Isoprène (% pds) mini.		99,0 à 99,5
Oléfines	(ppm) maxi.	10 000
Cyclopentadiène	(ppm) maxi.	100 à 150
α-acétyléniques	(ppm) maxi.	10 à 50
β-acétyléniques	(ppm) maxi.	10
Inhibiteur	(ppm) maxi.	200 à 300

Les tableaux VI.9 se rapportent aux diverses capacités d'obtention de l'isoprène installées dans le monde ainsi qu'aux procédés employés. Il indique également les usages, capacités, productions et consommations pour la Communauté Economique Européenne, les Etats-Unis et le Japon.

IV. LE STYRENE

La totalité du styrène monomère ($E_{1,013}$ = 145,2° C, d_4^{20} = 0,906) produit dans le monde est issue, directement ou non, de l'**éthylbenzène.** L'essentiel l'est par **déshydrogénation** ; une certaine quantité est également obtenue comme coproduit de la fabrication de l'oxyde de propylène ; certaines tentatives enfin ont été faites pour extraire le styrène contenu dans les essences C_5+ de vapocraquage (procédé Stex de Toray, décrit au chapitre IV, paragraphe II.5), mais elles n'ont pas abouti à des réalisations commerciales.

L'éthylbenzène, pour sa part, est utilisé à 99 % pour la production de styrène ; il provient à 95 % environ de l'**alkylation du benzène** par l'éthylène et pour le reste du superfractionnement de coupes C_8 aromatiques issues du reformage catalytique.

Tableaux VI.9 a et b

Production et consommation de l'isoprène en 1981

Pays	Société Localisation	Capacité (t/a)	Procédé
Etats-Unis	Goodyear (1) Beaumont, Texas	84 000	Distillation extractive de la coupe C_5 de vapocraquage Goodyear.
	Exxon Bâton-Rouge, Baytown, Texas	 27 000 25 000	Acétonitrile.
	Monsanto Chocolate Bayou, Texas	15 000	Ex coupe C_5 de vapocraquage.
	Shell Port Neches, Texas	60 000	Isoamylènes, ex coupe C_5 de vapocraquage. Shell.
	Dow Chemicals (2) Freeport, Texas	3 000	Déshydrogénation des isoamylènes.
Pays-Bas	Shell Pernis	100 000	Déshydrogénation des isoamylènes.
	Shell Pernis	25 000	Distillation extractive de la coupe C_5 de vapocraquage.
France	C.P.S. Le Havre	45 000	Distillation extractive de la coupe C_5 de vapocraquage Goodyear.
Italie	ANIC Ravenne	30 000	SNAM. Acétylène/acétone.
Japon	Kuraray	30 000	Isobutylène et formol.
	Nippon Zeon	60 000	Distillation extractive de la coupe C_5 de de vapocraquage.
	Japan Synthetic Rubber	30 000	Distillation extractive de la coupe C_5 de vapocraquage.
U.R.S.S. (3)	Gouvernement *Novo Kuybychev*	60 000	Isobutylène et formol.
	Tobolsk	60 000	Distillation extractive de la coupe C_5 de vapocraquage.

(1) Goodyear est l'unique producteur de polyisoprène aux Etats-Unis.

(2) Les spécifications de l'isoprène provenant d'une unité de 68 000 t/a d'un mélange isoprène, dicyclopentadiène, pentènes et pipérylène sont insuffisantes pour la polymérisation.

(3) On estime à 700 000 t/a la capacité d'isoprène de l'U.R.S.S. et des autres pays d'Europe de l'Est. La consommation est d'environ 500 000 t/a.

Usages (% produits)	C.E.E.	U.S.A.	Japon
Polyisoprène	85	95	75
Caoutchouc butyl	7	5	25
Divers	8		
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	109	230	nd
Capacité (10^3 t/a)	200	250	120
Consommation (10^3 t/a)	80	60	60

nd : non disponibles.

IV.1. LA PRODUCTION D'ETHYLBENZENE

Les **techniques de séparation** de l'éthylbenzène contenu dans les coupes C_8 aromatiques, notamment le superfractionnement et éventuellement l'adsorption sur tamis moléculaires, ont fait l'objet d'analyses particulières (voir chapitre IV, paragraphes II.3 et III.2.1). Seules restent donc à examiner les **voies chimiques** et plus spécialement la synthèse, déterminante au plan industriel, que représente l'**alkylation du benzène** par l'éthylène.

IV.1.1. Caractéristiques générales de l'alkylation du benzène par l'éthylène

La synthèse de l'éthylbenzène met en œuvre la réaction **exothermique suivante :**

$$C_6H_6 + C_2H_4 \rightleftarrows C_6H_5 - C_2H_5 \qquad \Delta H^o_{298} = -114 \text{ kJ/mol}$$

Elle est facilitée par une augmentation de température et de pression. Elle s'accompagne de transformations secondaires, notamment d'**alkylations consécutives,** conduisant à la formation de polyéthylbenzènes ; des réactions de **désalkylation, dismutation** et **isomérisation** se produisent également.

A pression atmosphérique, l'alkylation du benzène est pratiquement complète vers **500° C** ; mais l'importance que prennent alors les productions annexes impose d'opérer à plus basse température, éventuellement sous pression et, afin d'accélérer la transformation, en présence de systèmes catalytiques.

Par ailleurs, en vue d'améliorer les rendements, on limite la formation des dérivés polyalkylés en utilisant dans la zone de réaction un excès de benzène et on s'efforce, après avoir séparé ceux qui ont été produits, d'effectuer leur **transalkylation** ; cette opération, pratiquement athermique, se déroule dans des conditions analogues à celles nécessaires à l'alkylation et peut, selon le catalyseur employé, avoir lieu dans le même réacteur ou dans un équipement différent.

Industriellement, on distingue deux grandes voies de synthèse faisant appel à une catalyse acide :

- La première en **phase liquide** ou mixte présente deux modes de mise en œuvre du système catalytique :
  - . Soit en suspension ou en milieu dispersé ; il s'agit alors d'**acides de Lewis,** tel que le **chlorure d'aluminium.**
  - . Soit supporté ; on utilise dans ce cas les silices-alumines, l'acide phosphorique déposé sur kieselgur ou encore le **trifluorure de bore sur alumine** modifiée.
- La seconde, plus récente, repose sur l'utilisation en **phase vapeur de tamis moléculaires.**

IV.1.2. Les techniques d'alkylation en phase liquide

IV.1.2.1. Les procédés opérant en présence de chlorure d'aluminium

Ils représentent plus de 85 % des capacités d'éthylbenzène produit dans le monde.

a) Les conditions opératoires

Le principal acide de Lewis employé industriellement dans la synthèse de l'éthylbenzène est formé du système $AlCl_3$–HCl. Le mécanisme général de son intervention dans une réaction du type Friedel-Crafts peut s'illustrer de la façon suivante :

$$C_2H_4 + HCl + AlCl_3 \longrightarrow C_2H_5^+ \; AlCl_4^-$$

$$C_6H_6 + C_2H_5^+ \; AlCl_4^- \longrightarrow C_6H_6 - C_2H_5^+ \; AlCl_4^-$$

$$C_6H_6 - C_2H_5^+ \; AlCl_4^- \longrightarrow C_6H_5 - C_2H_5 + HCl + AlCl_3$$

En fait, seules de faibles quantités d'acide chlorhydrique sont nécessaires à l'activation du chlorure d'aluminium ; aussi, pour limiter les risques de corrosion, fait-on appel à un promoteur : le chlorure d'éthyle, dont le mode d'intervention correspond à l'équation suivante :

$$C_2H_5Cl + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5 - C_2H_5 + HCl$$

Le système catalytique se présente en pratique sous la forme d'un complexe dit «rouge», imparfaitement soluble dans les hydrocarbures aromatiques et comprenant de 25 à 30 % poids de chlorure d'aluminium promu, associé à 45–50 % de benzène-éthylbenzène et environ 25 % de constituants hydrocarbonés de poids moléculaires plus élevés ; plus dense, il décante en fond du réacteur. Comme le complexe est par ailleurs corrosif, il oblige à utiliser un revêtement réfractaire ou à pratiquer la vitrification des parois.

Les techniques les plus anciennes, dites de **«première génération»**, opèrent sous une pression de l'ordre de **$0,15.10^6$ Pa abs.** et à une température de **80 à 110° C.** Certains procédés récents, de **«deuxième génération»** fonctionnent à pression plus élevée, environ **1.10^6 Pa abs.** et à **«haute température» (160–180° C)**, afin de mieux récupérer la chaleur dégagée par la réaction et réduire la consommation de catalyseur. En effet, dans le premier cas, les conditions sont telles que la partie supérieure du milieu réactionnel est à ébullition et qu'ainsi les calories produites sont évacuées par vaporisation du benzène ; celui-ci est ensuite condensé avec production de vapeur basse pression. Dans le second cas, cet échange se fait directement sur la phase liquide par soutirage latéral, passage dans un échangeur et recyclage.

La composition de l'effluent du réacteur est fonction du rapport molaire benzène/groupements éthyles de la charge. On montre que les conditions optimales sont réunies pour des valeurs de ce paramètre comprises entre 2 et 2,5.

Dans ce cas, on obtient un alkylat dont la composition est la suivante : éthylbenzène 41–43 % poids, benzène 38–40, diéthylbenzènes 12–14, triéthylbenzènes 2–3, polyéthylbenzènes plus lourds 1,5–2, divers 1,5–2. Toute diminution du rapport benzène/groupements éthyles a pour effet de réduire la formation des constituants de poids moléculaires les plus élevés.

Il est possible de recycler au réacteur d'alkylation les polyéthylbenzènes ; en effet, le chlorure d'aluminium a l'avantage d'activer leur transalkylation qui peut donc s'effectuer en même temps que la réaction principale.

Parmi les produits secondaires, il se forme également des composés chlorés organiques, notamment le monochlorobenzène, constituant particulièrement gênant étant donné son point d'ébullition (132° C) très proche de celui de l'éthylbenzène (136° C). Les charges de benzène utilisées doivent être préalablement séchées, puisqu'au-delà de 30 ppm d'eau le complexe catalytique se détruit. En pratique, on définit la vitesse spatiale de la transformation par le rapport débit horaire de benzène/volume de complexe catalytique. Ce paramètre est en général voisin de 2. Quant à la conversion par passe du benzène, elle atteint 40 à 45 %.

b) Les procédés

Chronologiquement, on distingue plusieurs étapes dans le développement industriel des procédés. Les plus anciens, encore utilisés pour certains d'entre eux dans les unités de plus faibles capacités, sont ceux de **Dow, Hüls, IG-Farben, Koppers, Scientific Design, Shell, Union Carbide–Cosden–Badger,** etc.

Les plus récents, dits de deuxième génération, sont notamment ceux de **B.A.S.F., CdF-Chimie–Technip, Dow, Monsanto-Lummus,** etc.

Les différences portent tout d'abord sur la mise en œuvre du système catalytique qui, ainsi que le propose Monsanto, peut être à une concentration suffisamment faible pour qu'il n'y ait qu'une seule phase réactionnelle homogène, tout en maintenant une vitesse de transformation acceptable par élévation de la température. Elles concernent ensuite le traitement des alkylats, notamment l'élimination du chlorure d'aluminium résiduaire. A l'origine, on pratiquait des lavages successifs à la soude très polluants et difficiles à réaliser à cause des phénomènes de moussage, des problèmes d'émulsion et de bouchages. Actuellement, Monsanto-Lummus solubilise en milieu chlorhydrique l'alumine formée par hydrolyse et concentration des jus, effectue une neutralisation à la soude et un lavage final à l'eau. CdF-Chimie–Techip, B.A.S.F., etc. préfèrent une neutralisation à l'ammoniac, la dissolution des sels par lavages à l'eau et éventuellement pour terminer à la soude puis à l'eau, ou encore une opération à sec avec floculation, décantation et séparation des sels issus de la neutralisation à l'ammoniac.

D'une manière générale, le schéma de l'installation comporte quatre sections principales :

— Le **séchage du benzène,** soit par distillation aézotropique ou mieux hétéroazéotropique, soit sur tamis moléculaires. Pour obtenir une teneur résiduelle en eau inférieure à 30 ppm, la colonne à distiller doit comporter au moins 15 plateaux.

— La **synthèse proprement dite,** qui se déroule dans un réacteur revêtu intérieurement d'un briquettage anticorrosion et dont les dimensions, pour une capacité unitaire de production de 70 000 t/a, atteignent 2,6 à 2,7 m de diamètre et 12 m de hauteur, la taille maximale est de 150 000 t/a environ. Les entraînements d'acide chlorhydrique en phase vapeur nécessitent de recourir à de l'hastelloy B pour les parties d'équipements contactées.

L'éthylène de charge, préalablement comprimé ou non, selon le niveau de pression auquel il est disponible et les conditions opératoires, est injecté en fond de réacteur au moyen de rampes en graphite, dispositif qui permet de maintenir une agitation efficace du milieu et un contact suffisant. Le promoteur est introduit selon le cas en même temps que l'éthylène ou le benzène de charge.

Ce dernier, avant d'atteindre la zone de réaction et après séchage, passe dans une colonne de lavage à garnissage des effluents gazeux issus du réacteur de façon à les débarrasser de l'acide chlorhydrique entraîné.

Des variantes apparaissent également à deux autres niveaux :

. Celui de l'élimination de la chaleur dégagée par la transformation, soit par circulation et refroidissement extérieurs de la phase liquide, soit par vaporisation du benzène.
. Celui de la transalkylation des polyéthylbenzènes, notamment des di et triéthylbenzènes qui, après séparation, sont recyclés soit à un réacteur particulier opérant également sur l'alkylat vers 100° C, soit à l'alkylation elle-même par introduction au niveau de la colonne de lavage des gaz.

— Le **traitement de l'alkylat,** qui sort généralement par débordement du réacteur principal et qui, selon le cas, après avoir subi la transalkylation, est détendu ou non puis refroidi vers 35 à 40° C. Par décantation, il se forme alors deux phases ; la plus lourde, constituée du complexe catalytique soluble à température plus élevée, est recyclée à la zone de réaction ; la plus légère, qui contient encore du complexe dissous, doit être traitée par des lavages à l'eau, à la soude ou à l'ammoniac afin que l'éthylbenzène produit soit dépourvu de composés chlorés et réponde ainsi aux spécifications requises par la déshydrogénation en styrène.

— La **séparation des constituants** de l'alkylat par distillation dans une série de trois colonnes permettant d'isoler successivement :

. Le benzène sous $0{,}4.10^6$ Pa abs. et 138—140° C en tête, 210° C en fond avec 45 plateaux et un taux de reflux de 1.

. L'éthylbenzène sous $0{,}15.10^6$ Pa abs. et 150–160° C en tête, $0{,}2.10^6$ Pa abs. et 210° C en fond avec 40–45 plateaux et un taux de reflux de 1,5.

. Les polyéthylbenzènes sous vide : 6,5 kPa abs. et 100° C en tête, 13 kPa abs. et 210–215° C en fond. Les goudrons soutirés sont brûlés.

La figure VI.7 donne un aperçu d'un schéma type d'unité opérant sur un procédé de deuxième génération, comme celui développé par Monsanto-Lummus.

IV.1.2.2. Les procédés opérant sur catalyseur supporté

Il s'agit essentiellement de la **technologie Alkar**, industrialisée en 1958 par **U.O.P.**, dont une des particularités est de pouvoir utiliser des gaz de craquage ayant une teneur en éthylène faible (8 à 10 % volume) et une autre de mettre en œuvre, comme système catalytique, du **trifluorure de bore** déposé sur **alumine**, ce qui limite les phénomènes de corrosion. Elle représente actuellement près de 1.10^6 t/a de capacité.

Ce type de catalyseur ne permet pas de réaliser simultanément les réactions d'alkylation du benzène et de transalkylation des polyéthylbenzènes. Aussi doit-on faire appel à des équipements distincts opérant dans des conditions différentes :

– L'**alkylation** se déroule dans un réacteur adiabatique entre **120–150° C** à l'entrée et **170–180° C** à la sortie, sous **$3{,}5.10^6$ Pa abs.**, en présence de lits fixes d'alumine. BF_3 intervient en tant que réactif, ajouté avec la charge de benzène ; son action obéit au mécanisme suivant :

$$Al_2O_3 + 3BF_3 \longrightarrow 2AlF_3 + (BOF)_3 \text{ (volatil)}$$

– La **transalkylation** a lieu également de façon adiabatique vers **200–210° C**, sous **$3{,}5.10^6$ Pa abs.**, avec un rapport molaire benzène/éthylène de l'ordre de 2.

Comme il n'apparaît pas d'acide fluorhydrique, il n'y a normalement pas de problèmes de corrosion. Par contre, des traces d'eau conduisent à la formation d'oxyfluorures de bore : $(BOF)_x$ avec $3 < x < 10$; ils s'accumulent dans le benzène de recyclage qui doit alors être traité avant réutilisation. Le benzène d'appoint doit aussi avoir une teneur en eau très faible, de l'ordre de 2 à 3 ppm, contre 20 à 30 pour les procédés reposant sur l'emploi de chlorure d'aluminium, ce qui complique sensiblement l'étape initiale de séchage.

La limitation à 25–30 % par passe des taux de conversion, en évitant une trop grande élévation de température du milieu réactionnel, a pour conséquence d'empêcher la production de constituants lourds ; il s'ensuit par contre des recirculations de benzène importantes. En sortie des réacteurs, on sépare par détente et décantation :

. Une phase légère riche en benzène et contenant la majeure partie du trifluorure de bore introduit.

. Une phase lourde renfermant le reste du benzène et l'éthylbenzène. Les hydrocarbures sont alors séparés par distillation ; benzène et BF_3 sont recyclés.

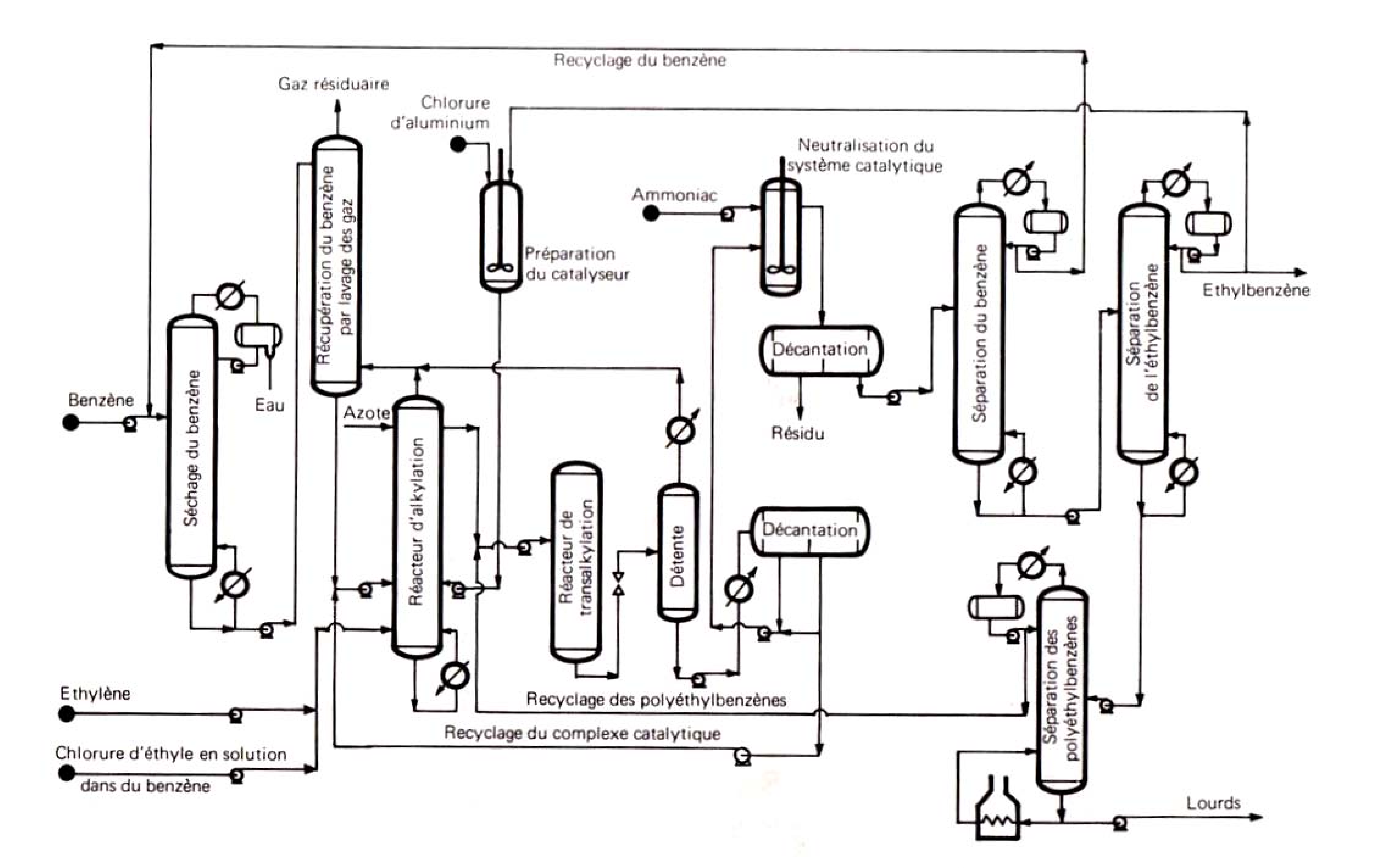


Fig. VI.7. Production d'éthylbenzène par alkylation du benzène en phase liquide en présence de chlorure d'aluminium.

IV.1.3. Les techniques d'alkylation en phase vapeur

IV.1.3.1. Les divers types de catalyseurs employés

Les premiers développements industriels de procédés d'alkylation en phase vapeur ont porté sur l'utilisation de systèmes catalytiques **à base d'alumine.** C'est notamment le cas de la technique **Koppers** industrialisée durant la seconde guerre mondiale et qui opère vers **310° C,** sous **6 à 6,5.10^6 Pa abs.,** mais ne permet pas de réaliser la transalkylation des polyéthylbenzènes.

Au cours des années 1960, **El Paso** a pour sa part employé de l'**acide phosphorique** déposé sur kieselguhr vers **325° C,** sous **6.10^6 Pa abs.** environ. Un tel catalyseur est susceptible de transformer les polyéthylbenzènes, mais leur recyclage se traduit par une baisse d'activité catalytique due aux réactions de craquage et à la formation de dépôts de coke.

Enfin, en 1980, des études effectuées sur les **zéolites** par **Union Carbide, Mobil,** etc., en particulier, ont trouvé un débouché industriel avec la construction d'une première unité de 450 000 t/a de capacité à Bayport (Texas) ; celle-ci met en œuvre la technologie Mobil-Badger qui repose sur l'utilisation de **tamis moléculaires** du type **ZSM5** dont les caractéristiques principales sont les suivantes : un rapport silice/alumine de l'ordre de 40, une densité cristalline supérieure à 1 600 kg/m^3, des pores de forme elliptique dont le petit axe mesure environ 5 Å et le grand 7 Å. Ces dimensions permettent aux molécules d'éthylbenzène et non à celles de polyéthylbenzènes de diffuser librement, ce qui, étant donné les conditions opératoires, facilite indirectement la transalkylation de ces derniers. De tels systèmes opèrent en effet dans ce cas, en présence d'un excès de benzène, vers **400–450° C,** sous **pression modérée.** Par ailleurs régénérables, ils permettent de surmonter le problème des dépôts de coke. Enfin, comme il n'apparaît qu'une faible acidité libre, ils n'entraînent pas de phénomènes de corrosion notables.

IV.1.3.2. Le procédé Mobil-Badger

Dans le cas de la production d'éthylbenzène, les tamis ZSM5 employés par Mobil-Badger interviennent dans les conditions opératoires moyennes suivantes :

Température :	420–450° C
Pression :	1,5 à 2,5.10^6 Pa abs.
Rapport molaire benzène/éthylène à l'entrée du réacteur :	8 à 16
P.P.H. par rapport à la charge totale :	150 à 300
P.P.H. par rapport à l'éthylène :	3 à 5
Conversion par passe du benzène :	$\simeq$ 12 %
Sélectivité molaire en éthylbenzène :	$>$ 98 %.

Le schéma de principe du procédé (Fig. VI.8) comporte les principales étapes suivantes :

– L'introduction en flux descendant dans les réacteurs d'un mélange constitué de benzène d'appoint et de recyclage ainsi que de polyéthylbenzènes également de recyclage ; cette charge est préchauffée, tout d'abord par échange thermique avec l'effluent issu du dispositif réactionnel, puis par vaporisation dans un four ; on lui ajoute alors une partie de l'éthylène nécessaire. Les réacteurs comportent **plusieurs lits de tamis**, en général quatre, entre lesquels sont envoyés de l'éthylène et du benzène froids afin de contrôler l'élévation de température résultant de l'exothermicité de l'alkylation ; leur cokéfaction progressive nécessite une régénération tous les 15 jours à 1 mois, par combustion ménagée au moyen d'air appauvri en oxygène ou de mélanges $N_2–O_2$ adaptés ; l'opération dure 24 heures et conduit de ce fait, pour assurer le fonctionnement continu des installations, à employer un **réacteur supplémentaire** dit «Swing».

– Le traitement de l'effluent par **fractionnement** dans une série de colonnes à distiller. La première permet tout d'abord de séparer en tête le benzène et les constituants légers ; le benzène d'appoint et celui provenant des séparations complémentaires ultérieures sont introduits au niveau du reflux de cette distillation. Le soutirage alimente une seconde colonne séparant en tête les C_7^- et en fond les C_8^+ ; le distillat peut donc être joint au sous-produit constitué de benzène et de toluène obtenu dans la déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène pour, après une nouvelle distillation, ne recycler à l'alkylation que les C_6. Deux autres colonnes à distiller permettent enfin de traiter les C_8^+ pour séparer d'une part l'éthylbenzène, d'autre part les polyéthylbenzènes, à même d'être alors recyclés.

IV.1.4. Données économiques

L'éthylbenzène sert en presque totalité à la fabrication de styrène. Le tableau IV.10 rassemble les données économiques types des principaux procédés actuels d'alkylation du benzène par l'éthylène.

IV.2. L'OBTENTION DE STYRENE

Le styrène provient en presque totalité de la déshydrogénation directe de l'éthylbenzène.

Des quantités plus modestes sont obtenues de façon indirecte, comme coproduit, soit de la fabrication de l'oxyde de propylène selon les technologies Oxirane ou Shell,

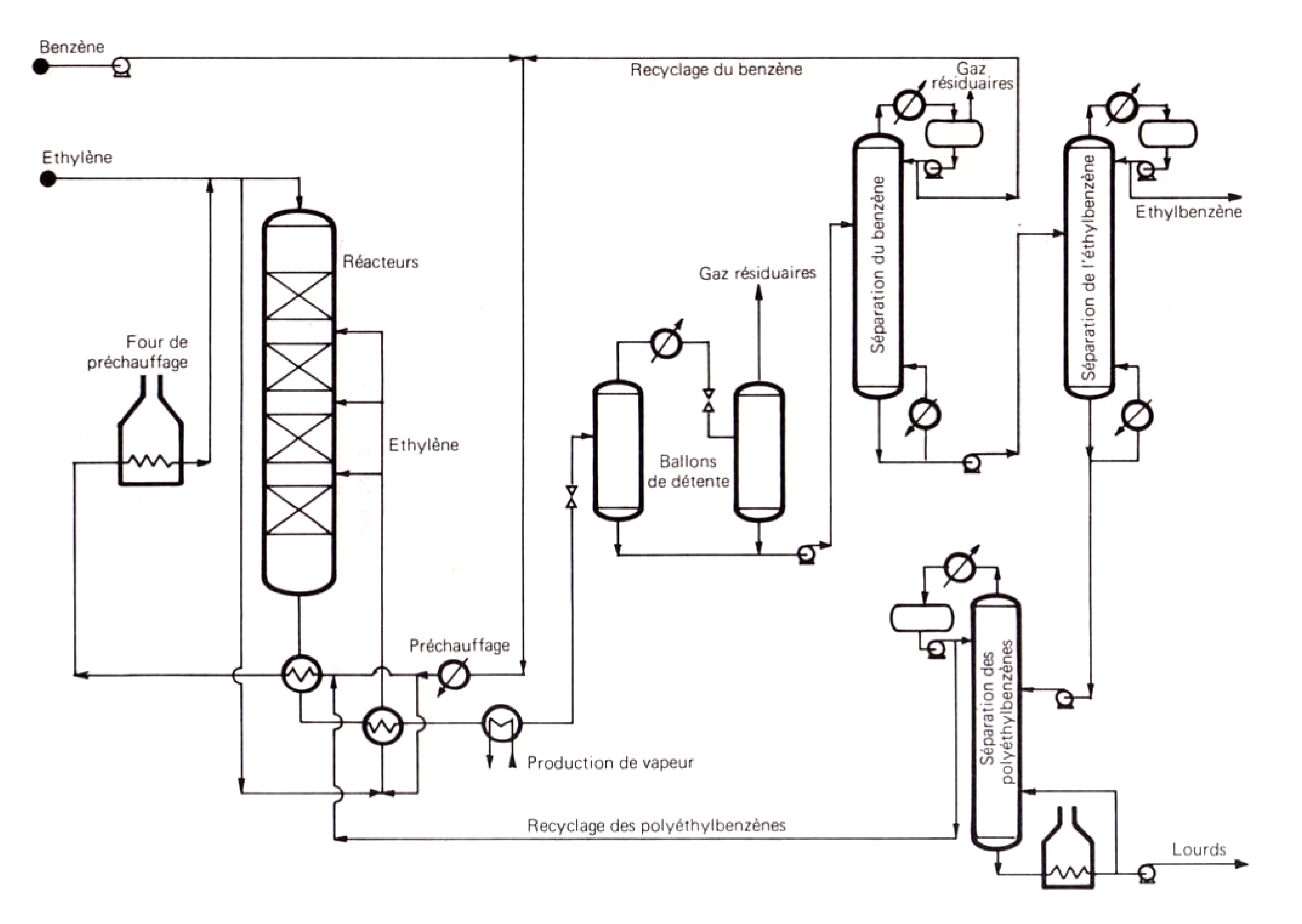


Fig. VI.8. Production d'éthylbenzène par alkylation du benzène en phase vapeur. Procédé Mobil-Badger.

Tableau VI.10

Production d'éthylbenzène. Données économiques.
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)
Capacité de production : 300 000 t/a

Procédé	CdF-Chimie–Technip	Union Carbide Cosden–Badger	Monsanto–Lummus	Mobil–Badger
Type de procédé	Phase liquide	Phase liquide	Phase liquide	Phase gazeuse
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	115	115	110	95
Charge initiale de catalyseur (10^6 FF)	–	–	–	10
Consommation par tonne de produits :				
Matières premières (t) :				
Ethylène	0,27	0,27	0,27	0,27
Benzène	0,76	0,75	0,74–0,75	0,74–0,75
Produits chimiques et catalyseurs :				
Chlorure d'aluminium (kg)	3	3	2	–
Chlorure d'éthyle (kg)	3	3	1	–
Ammoniac (kg)	3	–	–	–
Divers (FF)	ϵ	2	2	25
Utilités :				
Vapeur consommée (t)	–	0,17	0,04	0,15
Vapeur produite (t)	(–) 0,6	(–) 1,14	(–) 1,00	(–) 2,25
Electricité (kWh)	10	15	30	10
Combustible (10^6 kJ)	0,4	1,2	2	3
Eau de refroidissement (m^3)	50	20	20	6
Eau de chaudière (m^3)	0,6	0,5	1	0,2
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	2	2	2	2

industrialisées aux Etats-Unis, aux Pays-Bas et en Espagne et dont l'étape intermédiaire essentielle est la formation d'hydroperoxyde d'éthylbenzène, soit de la production d'aniline, suivant une technique développée en U.R.S.S., qui combine l'hydrogénation fortement exothermique du nitrobenzène à la déshydrogénation très endothermique de l'éthylbenzène.

IV.2.1. La déshydrogénation directe de l'éthylbenzène

IV.2.1.1. Les conditions générales de la réaction

La transformation de l'éthylbenzène en styrène est une réaction très **endothermique** obéissant au mécanisme global suivant :

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5 - CH = CH_2 + H_2 \qquad \Delta H^0_{298} = 125 \text{ kJ/mol}$$

Favorisée à **haute température** et **basse pression**, elle s'apparente dans son principe à la fabrication du butadiène à partir des butènes ou à la déshydrogénation primaire observée dans le vapocraquage de charges hydrocarbonées.

En l'absence de catalyseur, elle se produit vers 700 à 800° C avec des conversions par passe de 20 à 30 % et des rendements globaux ne dépassant pas 50 à 60 % mol. Ces faibles performances sont imputables aux réactions secondaires, notamment d'hydrodésalkylation en benzène et toluène, de craquages divers avec formation de coke ou de gaz à l'eau, ainsi que d'alkylation du styrène formé en méthylstyrène et de transformation des sous-produits obtenus.

Comme pour le vapocraquage, la déshydrogénation est favorisée en opérant en présence de vapeur d'eau et en pratiquant la trempe des effluents. Elle est en plus facilitée par l'utilisation de catalyseurs.

La vapeur d'eau a pour objet d'apporter les calories nécessaires au déroulement de la réaction, de diminuer par dilution la quantité de chaleur à fournir par une unité de volume, d'abaisser considérablement la pression partielle des hydrocarbures, ce qui déplace l'équilibre en faveur de la production de styrène, de retarder le dépôt de coke en maintenant l'activité des systèmes catalytiques employés.

Ces derniers permettent d'améliorer la conversion par passe et la sélectivité en abaissant le niveau de température ; celui-ci reste cependant élevé, puisque de l'ordre de **550 à 650° C**, pour une pression de **0,1 à 0,3.10^6 Pa abs.** dans les installations plus anciennes, et inférieures à 0,1.10^6 Pa abs. dans les unités plus récentes.

D'une manière générale, les catalyseurs actuels sont à base d'**oxyde de fer**, Fe_2O_3, bien qu'à l'origine la tendance prononcée de ce constituant à donner naissance à du fer élémentaire, qui favorise les réactions de désalkylation et de formation de coke, lui ait fait préférer d'autres systèmes tels que des mélanges ternaires d'oxydes, comme ZnO, Al_2O_3, CuO **(I.G. Farben)** ou que plus récemment on ait cherché à employer l'association V_2O_5, Al_2O_3, d'abord seule, puis en présence de métaux alcalins **(Dow, C.C.I.)**. Progressivement, en effet, on a pu tirer profit de la bonne activité de l'oxyde de fer en

améliorant tout d'abord sa stabilité, c'est-à-dire sa durée de vie, par l'addition de Cr_2O_3, puis sa sélectivité par l'adjonction de métaux alcalins (potassium ou rubidium) sous forme d'oxydes **(Shell)**, en assurant enfin un meilleur contrôle de son activité par une réduction de la surface spécifique résultant d'une calcination vers 900–950° C.

Les catalyseurs modernes comportent le plus souvent cinq éléments : un **constituant actif** de base (Fe_2O_3, etc.), un **stabilisant** (Cr_2O_3, Al_2O_3, MgO, etc.), un **inhibiteur** de formation de coke (K_2O, etc.), un **promoteur** (CuO, V_2O_5, AgO, etc.) et un **liant** conférant au système certaines propriétés mécaniques (aluminate de calcium, etc.). Les performances sont avant tout tributaires de la nature de la mise en œuvre, qui peut s'effectuer de deux façons différentes : isotherme ou adiabatique. Ainsi, une même formulation catalytique offre une meilleure robustesse, caractérisée par un rapport pondéral eau/éthylbenzène à l'entrée du réacteur plus faible et une durée de vie plus longue lorsqu'elle est soumise à un fonctionnement isotherme ; le taux de vapeur est en effet le plus souvent de 1 à 1,2 dans ce cas, contre 1,6 à 2,5 en régime adiabatique et les durées de vie correspondantes sont de 5 à 6 ans, contre 18 mois à 2 ans ; la raison essentielle de ces différences résulte du fait que la température de préchauffage de la charge est moins élevée.

Le recours à des réacteurs adiabatiques étant la solution industriellement la plus répandue, on peut classer les catalyseurs, en fonction de cette application, en trois familles distinctes :

– Ceux réputés actifs (conversion de 55 à 60 %), mais peu sélectifs (sélectivité de 89 à 90 % mole) et moyennement robustes (taux de vapeur > 2) : Shell 105, Girdler G 84, etc.

– Ceux considérés comme très sélectifs (S = 95 % mole), mais moins actifs (C > 40 %), opérant à plus haute température et moyennement robustes (taux de vapeur : 2 à 2,2) : Shell 015, Girdler G 64 C, Procatalyse DH 12, etc.

– Ceux fonctionnant avec un taux de vapeur modéré (> 2), assez actifs (C = 50–55 %) et un peu moins sélectifs (S > 90 % mole) : B.A.S.F., Shell 305, Girdler G 64 I, Procatalyse DH 14 et DH 16.

IV.2.1.2. Les procédés

Ils se répartissent en deux grandes catégories, en fonction du mode d'intervention des réacteurs :
– **adiabatique,**
– **isotherme** ou plus exactement pseudo-isotherme.

a) La déshydrogénation adiabatique

Dans ce type de traitement, qui connaît le développement industriel plus le important, on peut mettre en évidence trois générations successives de procédés, dont les

différences portent encore sur la conception et l'intervention du dispositif réactionnel ; on rencontre ainsi les options suivantes :

— Un seul réacteur assurant une conversion par passe d'au moins 40 % et fonctionnant entre 0,15 et $0,2.10^6$ Pa abs.

— Deux réacteurs en série permettant, sous une pression comparable à celle utilisée dans la génération précédente, d'optimiser le rapport sélectivité/conversion ; cette dernière atteint alors 45 à 55 %.

— Un fonctionnement en dépression du système réactionnel avec des conversions par passe supérieures à 60 %.

Cette évolution est liée à la recherche du meilleur compromis possible entre la conversion par passe, la sélectivité et la quantité de vapeur à introduire. En effet, au sein du lit catalytique, l'endothermicité de la réaction se traduit par une baisse de température de 1° C par pourcent de conversion ; pour atteindre un taux de transformation élevé, il faut donc un apport de vapeur notable à un niveau thermique suffisant. Or, dès 610° C, on assiste à un début de craquage de l'éthylbenzène ou du styrène formés. Une solution consiste donc à utiliser plusieurs réacteurs en série avec réchauffage intermédiaire, ou encore à opérer en dépression pour favoriser l'évolution de la réaction dans le sens souhaité. Mais dans ce dernier cas, les pertes de charge dues à l'épaisseur des lits de catalyseur prennent une importance primordiale qui conduit à imaginer des réacteurs de conception particulière, à écoulement radial par exemple au lieu d'être axial.

Dans son principe, le schéma du procédé (Fig. VI.9) comprend tout d'abord l'évaporation de l'éthylbenzène de charge et de recyclage à l'aide de vapeur moyenne pression, puis le chauffage de cet effluent additionné de 10 % de la quantité globale d'eau nécessaire à la transformation, vers 530–550° C, par passage dans un four. La température de 650° C, à laquelle commence en pratique la déshydrogénation, est atteinte par adjonction des 90 % d'eau restant au sein même du réacteur, au niveau du catalyseur, après les avoir préalablement portés à plus de 800° C au moyen du four de préchauffe de l'éthylbenzène. La circulation des gaz au travers des lits catalytiques s'effectue dans le cas présent de façon radiale et en flux descendant dans les espaces annulaires. L'effluent sortant aux environs de 590–600° C est rapidement refroidi dans une chaudière de trempe qui assure la production de vapeur moyenne pression, puis par passage dans un aéroréfrigérant, dont les conditions optimales de fonctionnement sont atteintes par injection préalable en ligne d'eau pulvérisée. Le transfert radial des gaz au travers du catalyseur est indispensable à la conception d'installations de grandes capacités unitaires. En effet, le fonctionnement axial n'autorise pas de diamètres de réacteur supérieurs à 6,3–6,5 m. Le refroidissement des produits conduit à leur condensation partielle et à la formation de trois phases :

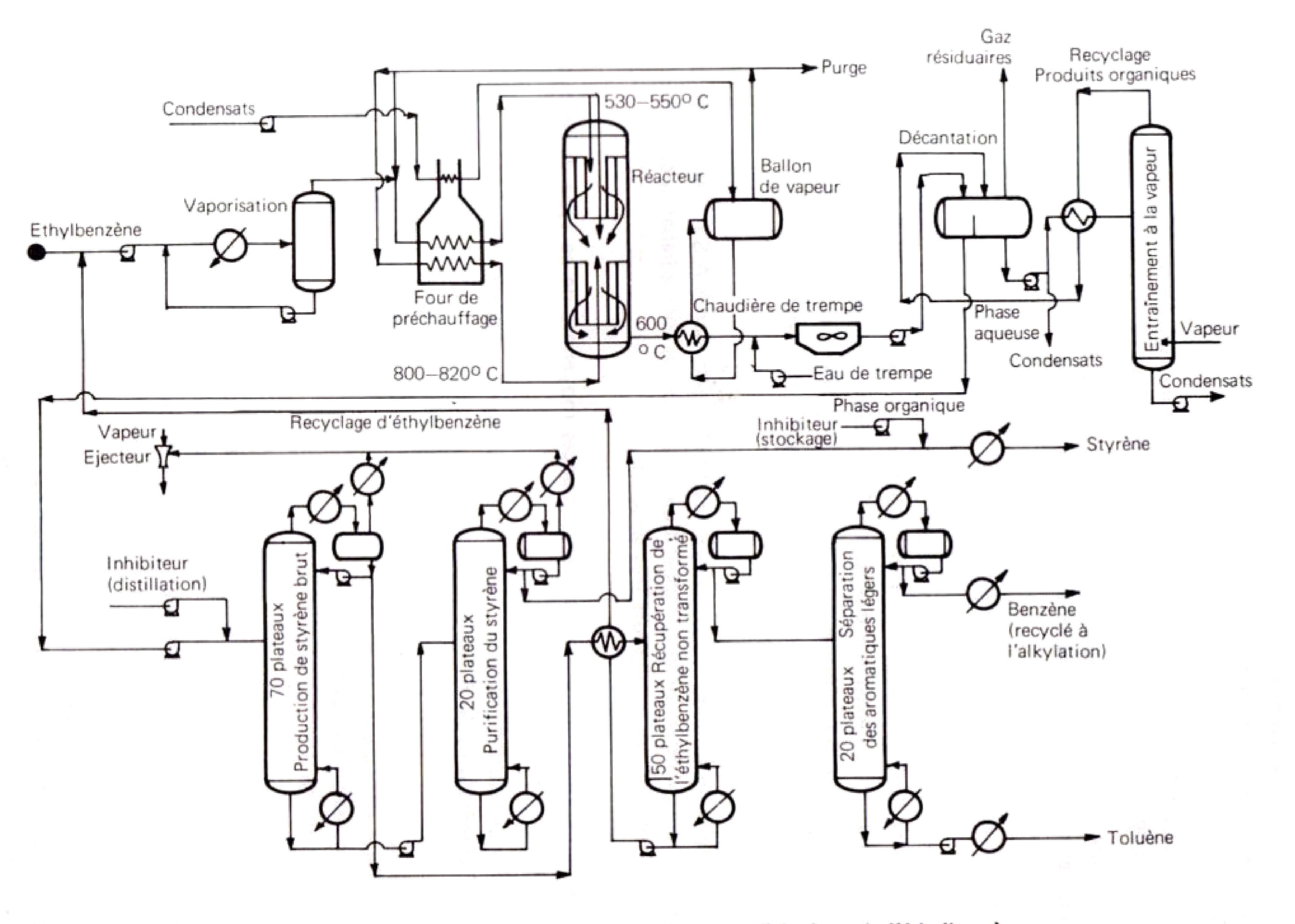


Fig. VI.9. Production de styrène par déshydrogénation adiabatique de l'éthylbenzène.

— Une phase gazeuse riche en hydrogène, oxyde de carbone, gaz carbonique, hydrocarbures légers (méthane, éthylène, etc.) qui, après compression et liquéfaction des fractions les plus lourdes, peut être employée comme combustible.

— Une phase aqueuse riche en aromatiques que l'on sépare par entraînement à la vapeur ; au cours de cette opération, benzène et toluène servent de reflux.

— Une phase organique constituée surtout de styrène et d'éthylbenzène, à laquelle on joint les hydrocarbures récupérés sur la phase aqueuse.

b) La déshydrogénation isotherme

Ce type de procédé est technologiquement plus difficile à mettre en œuvre puisqu'il nécessite l'utilisation de dispositifs réactionnels **multitubulaires** avec circulation de fluide caloporteur à l'extérieur des tubes. Cependant, il se justifie par les gains énergétiques et les meilleures performances que permet une opération à température d'entrée de la charge au réacteur plus faible, et par conséquent avec un taux de vapeur inférieur à ceux du fonctionnement adiabatique.

Une telle technique, industrialisée essentiellement par B.A.S.F., est restée économiquement compétitive jusqu'à l'apparition des procédés dits adiabatiques de troisième génération utilisant des catalyseurs très sélectifs.

Les conditions opératoires et performances moyennes de ce type de déshydrogénation sont les suivantes :

Température d'entrée au réacteur de la charge :	580° C
Températures du fluide caloporteur :	
à l'entrée :	750° C
à la sortie :	630° C
Taux de vapeur :	1,1 à 1,2
Conversion par passe :	60 %
Sélectivité :	92 à 94 % mol.

Le **procédé B.A.S.F.** (Fig. VI.10) propose d'employer comme fluide caloporteur un gaz de carneau. L'éthylbenzène et l'eau de procédé sont dans ce cas vaporisés et surchauffés par échange thermique avec l'effluent du réacteur et avec le gaz de carneau de sortie ; celui-ci est alors refroidi à 375° C et réchauffé ensuite dans un brûleur.

Le réacteur comporte des tubes de 2,5 à 4 m de long et de 10 à 20 cm de diamètre remplis de catalyseur ; celui-ci, retenu par une grille, déborde en haut et en bas de la zone tubulaire proprement dite. Le principe même de fonctionnement de ce type d'équipement conduit à des limitations au plan des capacités maximales des unités de production.

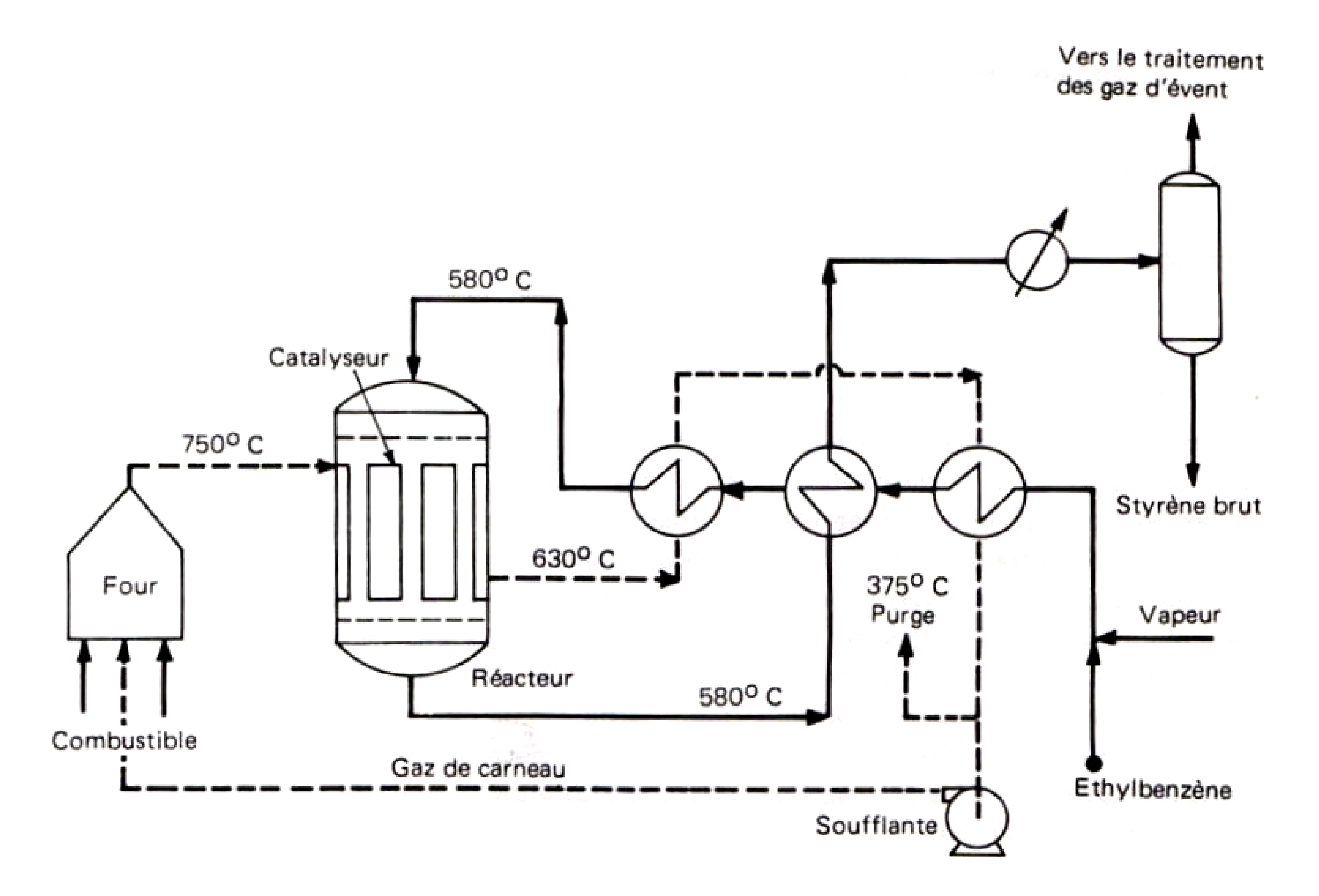


Fig. VI.10. Production de styrène par déshydrogénation isotherme de l'éthylbenzène. Procédé B.A.S.F.

IV.2.1.3. Le traitement des effluents organiques issus de la déshydrogénation (Fig. VI.9).

Il comprend en général les quatre opérations de distillation suivantes :

— La production en fond de colonne de styrène brut à partir d'une charge qui en contient de l'ordre de 50 % poids.

— La purification et la mise aux spécifications commerciales de ce styrène.

— La récupération de l'éthylbenzène non transformé et son recyclage à la déshydrogénation.

— Le traitement des fractions légères récupérées avec séparation du benzène, qui est retourné à l'étape d'alkylation, et du toluène.

La première opération est de loin la plus délicate étant donné à la fois le faible écart de température existant entre les points d'ébullition de l'éthylbenzène et du styrène (9° C à pression atmosphérique) et la tendance prononcée de ce dernier à polymériser facilement, même sous vide. Elle réclame donc des conditions de mise en œuvre particulières, notamment :

– Un nombre de plateaux élevé (60 à 70), des taux de reflux importants (> 6).

– Un vide partiel (7 à 30 kPa abs.) destiné à limiter la température de fond de colonne à moins de 108° C et à augmenter les volatilités relatives.

– La présence d'inhibiteur de polymérisation, comme le soufre ou les dinitrophénols.

– La minimisation des pertes de charge au niveau du condenseur et des plateaux.

En pratique, on doit distinguer entre les dispositifs anciens, réalisant la séparation au moyen d'un ensemble de deux colonnes en série, et les systèmes actuels de distillation sur monocolonne de hautes performances. A l'origine, en effet, dans les techniques telles que celle commercialisée pour la première fois par Dow en 1937, la configuration des plateaux entraînait une perte de charge globale supérieure à 35 kPa ; par ailleurs, compte tenu de la mauvaise maîtrise de l'inhibition par le soufre, la température de fond de colonne ne pouvait dépasser 98° C, ce qui conduisait à une perte de charge maximale admissible de 20 kPa par équipement. Dans les technologies modernes, la perte de charge par plateau est inférieure à 350 Pa (Union Carbide, Lummus, Glitsch, etc.) et l'introduction du soufre s'effectue plus régulièrement, ce qui autorise une température de fond supérieure, un nombre de plateaux par calandre plus élevé et conduit en définitive à n'employer qu'une seule colonne.

On peut recourir également, pour réaliser la séparation, à des garnissages du type Intalox de Norton, Mellapak de Sulzer, etc., de grande efficacité et de faible perte de charge bien que de coût plus élevé, pour remplacer les plateaux. Cette évolution technologique a entraîné des gains énergétiques notables, mais en contrepartie une diminution de la flexibilité de l'installation, puisque le taux d'utilisation technique doit dépasser 70 %. Il faut d'ailleurs remarquer que le diamètre maximal de la colonne ne peut alors excéder 12 m, ce qui correspond à la production de 450 000 t/a de styrène.

– La purification du styrène brut, qui contient de 300 à 400 ppm d'éthylbenzène et d'hydrocarbures plus lourds, requiert des conditions de fonctionnement moins sévères : de l'ordre de 20 plateaux, des températures en tête et en fond respectivement de l'ordre de 50 et 105° C pour des pressions correspondantes de 10 et 20 kPa abs. environ. L'injection d'inhibiteur est également nécessaire. Le styrène produit a une pureté minimale de 99,7 à 99,8 %.

– La récupération de l'éthylbenzène non transformé dans la déshydrogénation, à partir d'un effluent constitué par ailleurs de benzène, toluène et de 1,5 à 2 % poids de styrène, s'effectue en tête de colonne à pression atmosphérique et vers 140° C en fond. Elle nécessite près de 50 plateaux. Dans les techniques anciennes à catalyseurs peu sélectifs, la présence de benzène et de toluène en quantités importantes conduisait à des problèmes de récupération au niveau du condenseur, à cause de la formation d'azéotropes avec l'eau.

– Le traitement du distillat de la colonne précédente consiste à séparer le benzène en tête à pression atmosphérique, en opérant vers 115° C en fond, dans un équipement comportant de l'ordre de 20 plateaux.

Alors que le soufre ou les nitrophénols sont employés comme inhibiteurs dans la distillation sous vide partiel du styrène, il convient de recourir à d'autres additifs, actifs en présence d'oxygène, pour éviter la polymérisation dans les installations de stockage. Il s'agit le plus souvent du ter butyl 4-catéchol ou de l'hydroquinone ajoutés à raison de 10 à 100 ppm selon la température et la durée de séjour.

IV.2.2. La coproduction d'oxyde de propylène et de styrène

Cette voie, motivée à l'origine par une production plus sélective d'oxyde de propylène, est commercialisée par **Oxirane,** filiale de Arco, et par **Shell.** La première réalisation industrielle date de 1973 avec la construction par Montoro, association entre Oxirane et Empetrol, à Alcudia (Espagne), d'une unité dont la capacité actuelle atteint 100 000 t/a de styrène et 40 000 t/a d'oxyde de propylène. Deux autres installations relèvent également de cette technologie : l'une à Channelview (Texas), l'autre au Japon en association avec Sumitomo et Showa Denka (Nippon Oxirane), susceptibles de produire respectivement 455 000 et 225 000 t/a de styrène, ainsi que 180 000 et 90 000 t/a environ d'oxyde de propylène. Shell, pour sa part, a construit des capacités de 330 000 et 125 000 t/a en ces deux produits sur son aire de Moerdijk (Pays-Bas).

IV.2.2.1. Les caractères généraux de la transformation

Cette transformation comporte quatre étapes principales :

– L'**oxydation** en phase liquide de l'éthylbenzène en **hydroperoxyde** avec sous-production d'**acétophénone** et de **phényl-1 éthanol** :

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_3 + O_2 \longrightarrow C_6H_5 - CHOOH - CH_3$$

– L'**époxydation** en phase liquide, en présence d'un catalyseur homogène (Oxirane) ou hétérogène (Shell), du propylène :

$$C_6H_5 - CHOOH - CH_3 + CH_3 - CH = CH_2 \longrightarrow$$

$$C_6H_5 - CHOH - CH_3 + CH_3 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH_2}$$

— L'**hydrogénation** de l'hydroperoxyde résiduel et de l'acétophénone sous-produit en phényl-1 éthanol :

$$C_6H_5 - CO - CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_5 - CHOH - CH_3$$

— La **déshydratation** du phényl-1 éthanol en styrène :

$$C_6H_5 - CHOH - CH_3 \longrightarrow C_6H_5 - CH = CH_2 + H_2O$$

La première réaction, très exothermique, se déroule en l'absence de catalyseur. Elle nécessite par contre la présence d'une part de composés basiques (carbonate de calcium ou de magnésium), dans le but de neutraliser les acides formés et d'éviter ainsi la décomposition parasite de l'hydropéroxyde, d'autre part de pyrophosphate de sodium ou d'acide citrique, destiné à contrebalancer les effets de déstabilisation imputables aux ions métalliques des parois.

Afin de minimiser également l'influence analogue de la chaleur et de l'avancement de la réaction, la température doit être contrôlée et limitée à **125—155° C**, et la conversion par passe ne doit pas dépasser 15 à 17 %, en pratique 12 à 13 %. Dans ces conditions, la sélectivité en hydropéroxyde dépasse 87 % poids et celle en précurseurs de styrène 98 % poids. La pression pour sa part n'a pas d'autre effet que de maintenir le milieu liquide ; elle est donc d'environ **$1{,}5.10^6$ Pa abs.**

L'époxydation est, dans le cas de la technique Oxirane en phase homogène, catalysée par du **naphténate de molybdène**, introduit en solution dans du phényl-1 éthanol à raison de 1 à 5.10^{-3} mol par mole d'hydroperoxyde. La présence de naphténate de sodium, en évitant des transformations parasites, permet de réduire l'excès de propylène nécessaire (de 10/l à 2/l en mole). Dans le cas de la technologie Shell, l'époxydation est catalysée par des **oxydes métalliques** (molybdène, vanadium, titane, etc.) supportés sur silice ; la réaction fortement exothermique a lieu vers **100—130° C**, sous **$3{,}5.10^6$ Pa abs.** La conversion de l'hydroperoxyde est très élevée (> 97 %) ; la sélectivité en oxyde de propylène dépasse 70 % mole et celle en précurseurs de styrène 93 %. Quant au propylène, sa conversion par passe est d'environ 15 %, pour une sélectivité molaire en oxyde supérieure à 90 %, les principaux sous-produits étant des dimères ou des hydrocarbures plus lourds.

L'hydrogénation de l'hydroperoxyde résiduel et de l'acétophénone sous-produit en phényl-1 éthanol s'effectue vers **120—150° C** sous **1.10^6 Pa abs.**, en phase hétérogène, en présence de catalyseurs à base d'**oxydes de cuivre et de chrome ou de nickel** déposé sur kieselguhr.

Quant à la déshydratation, elle prend place en phase vapeur vers **250° C**, sous **0,2 à $0{,}3.10^6$ Pa abs.**, en présence d'un **catalyseur acide** (10 à 15 % poids de TiO_2 sur alumine) ; la conversion par passe atteint 85 % et la sélectivité en styrène dépasse 95 % mol.

IV.2.2.2. Les procédés

Ce sont essentiellement ceux développés par Oxirane et Shell.

Dans son principe, le schéma d'une installation (Fig. VI.11) comporte quatre sections correspondant aux opérations décrites précédemment :

– L'oxydation de l'éthylbenzène en hydroperoxyde s'effectue par injection d'air dans la phase liquide. Elle se déroule simultanément dans plusieurs séries de réacteurs en parallèle comportant chacune trois éléments. Il s'agit de récipients vides, généralement en titane, dans lesquels on maintient un temps de séjour d'environ 1 heure ; dans chaque série, ces équipements opèrent à un niveau décroissant de température à mesure que l'avancement augmente. L'élimination des calories dégagées par la réaction s'obtient par vaporisation d'une fraction de la phase liquide, qui est alors recondensée et recyclée. L'effluent obtenu contient de l'ordre de 10 à 12 % poids d'hydroperoxyde ; il est parfois concentré jusqu'à 17 % poids dans un évaporateur et l'éthylbenzène récupéré retourne à la zone de transformation.

– L'époxydation a lieu également dans plusieurs séries de réacteurs ayant chacune quatre éléments, en présence de propylène qualité chimique, injecté à l'entrée de chacun d'eux.

Des échangeurs disposés intermédiairement assurent l'élimination des calories dégagées. Le temps de séjour y est de l'ordre de 1 h 1/4. La récupération du propylène excédentaire s'effectue sous pression dans une série de deux dépropaniseurs ; une troisième colonne assure la purge, en séparant une partie du propane introduit avec le propylène de charge.

– Les composés oxygénés et l'éthylbenzène non transformé, recueillis en fond du second dépropaniseur, sont tout d'abord distillés sous vide afin de récupérer en tête l'oxyde de propylène et les constituants plus légers. Cet effluent est successivement débarrassé de l'acétaldéhyde et du propionaldéhyde qu'il contient par simple distillation, puis du formiate de méthyle par distillation extractive à l'éthylbenzène ; celui-ci est ensuite purifié puis recyclé. Pour terminer, une dernière colonne fournit l'oxyde de propylène aux spécifications commerciales.

– Le soutirage de la distillation sous vide est hydrogéné pour éliminer l'hydroperoxyde résiduaire et transformer l'acétophénone. Par fractionnement, on retire de l'effluent de l'hydrogénation tout d'abord l'éthylbenzène, puis le phényl-1 éthanol. La séparation de l'éthylbenzène doit être particulièrement soignée pour éviter un superfractionnement ultérieur en présence de styrène.

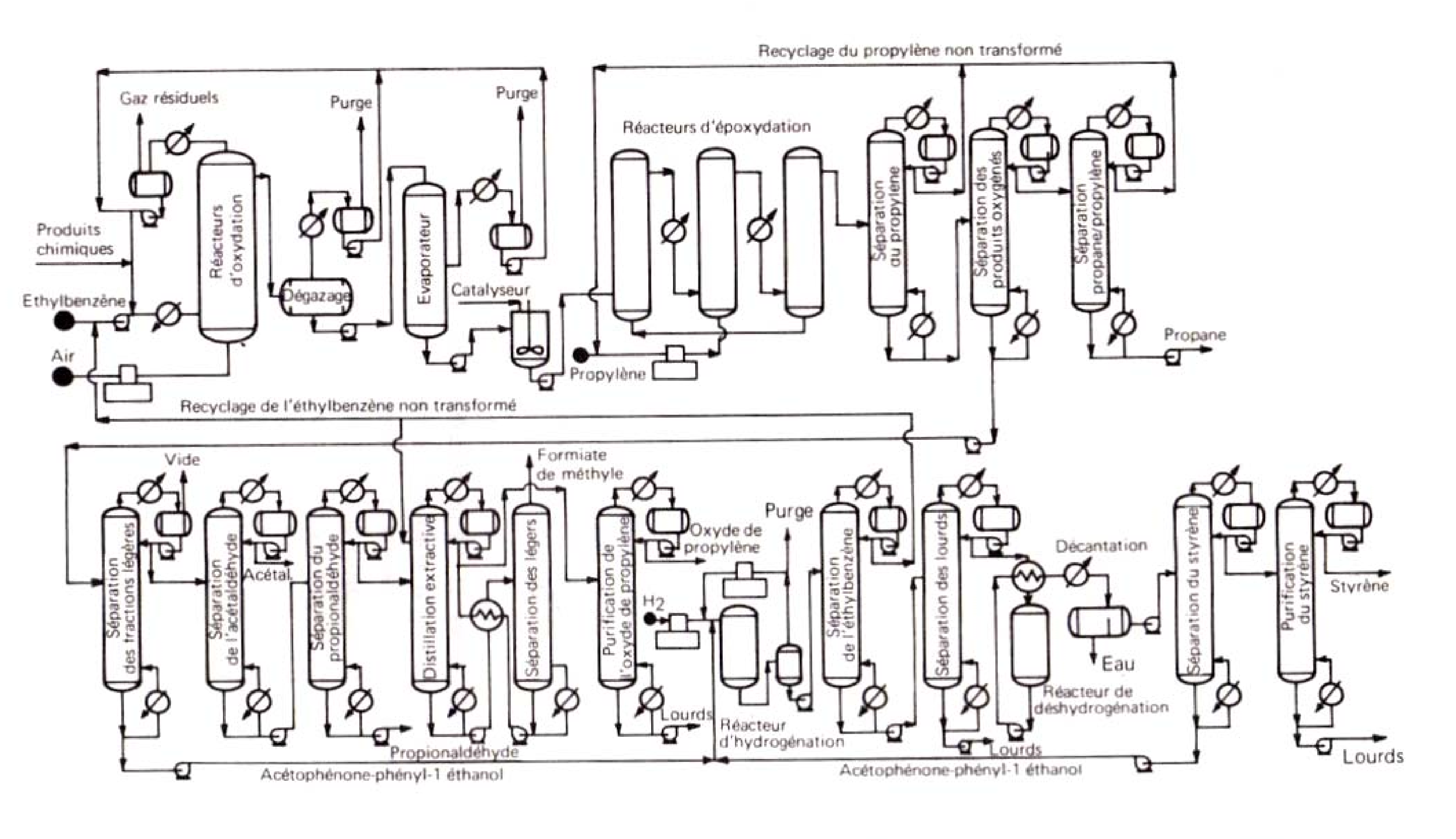


Fig. VI.11. Production de styrène et d'oxyde de propylène à partir d'éthylbenzène et de propylène. Procédé Oxirane.

– L'alcool obtenu est déshydraté dans plusieurs réacteurs tubulaires disposés en parallèle. L'eau produite est condensée, décantée, débarrassée du phényl-1 éthanol non transformé par entraînement à la vapeur. La phase organique est distillée en deux étapes, la première pour retirer l'alcool et la cétone contenus et les recycler à l'hydrogénation, la seconde dans le but de produire du styrène répondant aux spécifications commerciales.

IV.2.3. Les autres modes industriels éventuels de production de styrène

Parmi les diverses voies d'obtention du styrène, autres que celles déjà examinées et qui sont susceptibles d'entraîner des développements industriels, on peut mentionner :

– La **déshydrogénation** de l'éthylbenzène soit **par l'oxygène** de l'air ou au moyen d'oxydants tels que SO_2. Déjà appliquée par Phillips à la fabrication du butadiène à partir de butènes, elle est par ailleurs envisagée par Monsanto, Esso, Shell, Scientific Design, S.N.P.A., B.A.S.F., etc.

– L'**alkylation du toluène par le méthanol** vers 450° C, en présence de tamis moléculaires modifiés ; le mélange styrène-éthylbenzène, après séparation et recyclage du méthanol et du toluène excédentaires, est fractionné et déshydrogéné. Cette voie est étudiée principalement par Monsanto.

– La **dimérisation du toluène en stilbène** vers 600° C, en présence d'un système catalytique redox à base de Pb/PbO, et sa **dismutation** dans une seconde étape avec de l'éthylène, à 500° C, sur catalyseur comportant de l'oxyde de tungstène. Monsanto examine également cette possibilité d'obtenir le styrène à meilleur marché.

– La **dimérisation du butadiène** en vinylcyclohexène en phase homogène vers 60° C, en présence d'un catalyseur organométallique, selon une réaction de Diels-Alder, puis sa transformation en éthylbenzène, qu'il suffit alors de déshydrogéner à 400° C avec un système catalytique à base de platine déposé sur alumine. Les principaux détenteurs de licence concernés par cette voie sont Arco, CdF-Chimie, I.F.P., Maruzen, Montedison, Philipps, S.N.E.A., etc.

IV.2.4. Données économiques

Le tableau VI.11 rassemble des données économiques types sur la production de styrène par déshydrogénation adiabatique de l'éthylbenzène et selon la voie industrialisée par Oxirane.

Tableau VI.11

Production du styrène.
Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)
Capacité de production : 300 000 t/a

Procédés	Déshydrogénation de l'éthylbenzène		Coproduction de styrène et d'oxyde de propylène
	Réacteurs axiaux	Réacteurs radiaux	
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	260	285	1 000
Charge initiale de catalyseurs (10^6 FF)	10	15	–
Consommation par tonne de produit :			
Matières premières (t) :			
Ethylbenzène	1,155	1,107	1,190
Propylène	–	–	0,345
Sous-produits (kg) :			
Benzène	30	10	–
Toluène	50	30	–
Oxyde de propylène	–	–	395
Propionaldéhyde	–	–	15
Acétaldéhyde	–	–	5
Divers combustibles (10^6 kJ)	0,8	–	2
Catalyseurs et produits chimiques (FF)	50	50	120
Utilités :			
Vapeur (t)	4,0	2,5	8,0
Electricité (kWh)	110	60	450
Combustible (10^6 kJ)	6	4,5	0,5
Eau de refroidissement (m^3)	50	150	250
Eau de chaudière (m^3)	0,5	0,2	0,5
Eau de procédé (m^3)	–	–	1,0
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	3	3	10

Tableau VI.12

Spécifications commerciales moyennes
du styrène pour S.B.R. en émulsion

Composés		Spécifications
Styrène (% pds) mini.		99,0
Polystyrène	(ppm) maxi.	50
Benzaldéhyde	(ppm) maxi.	300
Peroxydes (H_2O_2)	(ppm) maxi.	100
Soufre (H_2S)	(ppm) maxi.	50
Chlorures	(ppm) maxi.	100
Inhibiteur (t-butylcatéchol)	(ppm) maxi.	10 à 15

IV.2.5. Usages et producteurs

Le tableau VI.12 fournit un aperçu des spécifications commerciales moyennes du styrène nécessaire à la production de S.B.R. en émulsion.

Le tableau VI.13 fait état des principaux usages du styrène en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon en 1981, ainsi que des productions, capacités de fabrication et consommations dans ces trois zones géographiques.

Tableau VI.13

Production et consommation de styrène en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Polystyrène	68 (1)	60	63 (2)
S.B.R.	6	10	11 (3)
A.B.S.	7	9	12
S.B. latex	7	7	–
Résines polyester	5	6	6
S.A.N.	2	2	4
Copolymères divers	5	6	4
Total	100	100	100
Production (10^6 t/a)	2,7	3,0	1,1
Capacité (10^6 t/a)	3,7	4,0	1,6
Consommation (10^6 t/a)	2,6	3,0	1,2

(1) Dont 18 % polystyrène expansé.
(2) Dont 11 % polystyrène expansé.
(3) Latex inclus.

Les Etats-Unis, l'Europe de l'Ouest et le Japon se partagent 84 % de la capacité mondiale du styrène qui est de $10{,}8.10^6$ t/a et 79 % de la consommation totale.

V. LE P-METHYL STYRENE

Le p-méthyl styrène ($E_{1,013}$ = 172,8° C, d_4^{20} = 0,911) ne présente pas à l'heure actuelle de débouchés industriels très importants. Cependant, depuis plusieurs années déjà, **Dow** le commercialise en mélange avec ses isomères (m-64 %, p-35 %, o-2 %) sous le nom de **vinyltoluène**, qui est employé à raison de 25 000 t/a environ dans le secteur des revêtements, comme modificateur d'huiles siccatives et alkydes. A l'état pur, il donne

lieu à des polymères dont les qualités et les performances sont souvent supérieures à celles des dérivés du styrène ; par ailleurs, il est issu du toluène, matière première meilleur marché et plus disponible que le benzène. Pour autant qu'on puisse facilement le purifier, ces atouts offrent au p-méthyl styrène la possibilité à plus ou moins long terme de se substituer au styrène.

Des procédés susceptibles de favoriser sa production, seul celui proposé par **Mobil** semble actuellement en mesure d'aboutir à une réalisation industrielle. En effet, parmi les diverses formes de zéolites mises au point par cette société, le catalyseur **HZSM–5**, modifié par du magnésium et du phosphore, permet de réaliser l'alkylation du toluène par l'éthylène avec une sélectivité élevée en isomère para ; on peut ainsi obtenir un mélange 95/5 de p- et m-méthyléthylbenzènes, ce qui simplifie considérablement les problèmes de séparation et fournit par déshydrogénation du p-méthylstyrène à un niveau de pureté élevé par simple distillation ; un point essentiel est en effet de ne pas trop produire de dérivé ortho qui initie la formation d'indène et d'indane difficilement séparables.

L'**alkylation** a lieu en phase vapeur, en présence d'un diluant gazeux (azote ou hydrogène), vers **475° C**, sous **0,7.10^{6} Pa abs.** avec un excès de toluène (5 à 10 molaire) destiné à éviter la formation de méthyldiéthylbenzènes. La **déshydrogénation** se déroule dans des conditions analogues à celles pratiquées dans l'obtention du styrène, c'est-à-dire dans des réacteurs adiabatiques, de façon catalytique, vers **450–500° C** et en présence de vapeur d'eau. Le mélange de méthylstyrènes commercialisé actuellement par Dow résulte d'une alkylation du toluène en phase liquide au moyen de chlorure d'aluminium.

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES D'INTERET GENERAL

SITTIG (M.).- Combining oxygen and hydrocarbons for profit. Gulf Publishing Co., Houston (Tex.), 1962.

GOLDSTEIN (R.F.), WADDAMS (A.L.).- The Petroleum Chemicals Industry. E. & F.N. Spon Ltd., Londres, 1967.

HAHN (A.V.G.).- The Petrochemical Industry. Mac Graw Hill Book Co., New York, 1970.

ASINGER (F.).- Die Petrolchemische Industrie. Akad. Verlag, Berlin, 1971.

FAITH (W.L.), KEYES (D.B.), CLARK (R.L.).- Industrial Chemicals. John Wiley & Sons, New York, 1975.

BROWNSTEIN (A.M.).- Trends in petrochemical technology. Petroleum Publishing Co., Tulsa (Okl.), 1976.

Mac KETTA (J.J.).- Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Marcel Dekker Inc., New York, 1976.

KIRK-OTHMER.- Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, 3e édition, New York, 1978.

WADDAMS (A.L.).- Chemicals from petroleum. John Murray, 4e édition, Londres, 1978.

RUDD (D.F.), FATHI-AFSHAR (S.), TREVINO (A.A.), STADTHERR (M.A.).- Petrochemical technology assessment. John Wiley & Sons, New York, 1981.

HATCH (L.F.), MATAR (S.).- From hydrocarbons to petrochemicals. Gulf Publishing Co., Houston (Tex.), 1981.

Hydrocarbon Processing.- 1982 Refining Handbbok Issue, sept. 1982, vol. 61, n° 9.

Hydrocarbon Processing.- Petrochemical Handbook' 83, nov. 1983, vol. 62, n° 11.

Hydrocarbon Processing.- '84 Gas Processing Handbook, avril 1984, vol. 63, n° 4.

INTRODUCTION

CHAUVEL (A.), LEPRINCE (P.), BARTHEL (Y.), RAIMBAULT (C.), ARLIE (J.P.).- Manuel d'évaluation économique des procédés. Avant-projets en raffinage et pétrochimie. Ed. Technip, Paris, 1976.

BOYD (N.).- Cost and price indices. Engineering costs & production economics, juil. 1984, vol. 8, nos 1 et 2, p. 3-14.

Bulletin de l'Industrie du Pétrole.- Cours commerciaux en France.

Chemical Marketing Reporter.- Current prices of chemicals and related materials.

European Chemical News.- ECN, Market trends.

Guide de la Chimie International.- Société d'Editions et de Publicité, Paris, 1984.

Chapitre I
L'HYDROGENE, LES GAZ DE SYNTHESE ET LEURS DERIVES

L'HYDROGENE

La récupération de l'oxyde de carbone.- Informations Chimie, Spécial mai 1974, n° 132, p. 261-266.

WUELLENWEBER (H.).- Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Electrolyse sous pression de l'eau. Revue Générale de l'Energie, juin 1976, vol. 85, n° 6, p. 537-541.

BUFFIERE (M.J.P.).- La purification de l'hydrogène par cryogénie. Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, juil.-août 1976, n° 238, p. 48-51.

OZMEN (S.), LEPRINCE (P.).- Perspective d'avenir du marché de l'hydrogène. Revue de l'I.F.P., sept.-oct. 1976, vol. XXXI, n° 5, p. 877-899.

TENNYSON (R.N.), SCHAAF (R.P.).- Guidelines can help choose proper process for gas treating plants. Oil & Gas Journal, 10 janv. 1977, vol. 75, n° 2, p. 78-86.

DONAT (G.), ESTEVE (B.), RONCATO (J.P.).- Production d'hydrogène par voie thermochimique. Mythe ou réalité ? Revue de l'Energie, avril 1977, vol. 28, n° 293, p. 252-268.

DENEUVE (F.).- Pertes thermodynamiques dans les cycles thermochimiques de production d'hydrogène. Revue Générale de Thermique F_2, mai 1978, n° 197, p. 437-448.

Pressure Swing adsorption.- Nitrogen, sept.-oct. 1979, n° 121, p. 37-43.

DAVIS (J.S.), MARTIN (J.R.).- Cryogenics for syngas processing. Chem. Engng. Progress, fév. 1980, vol. 76, n° 2, p. 72-79.

Un nouveau procédé de récupération d'hydrogène par diffusion sélective.- Informations Chimie, nov.1980, n° 207, p. 293-296.

SAPIENZA (R.S.), SLEGEIR (W.A.R.), GOLDBERG (R.I.), EASTERLING (B.).- Carbon monoxide. Resource of the future. Coal Technology 80, 3rd International Coal utilization. Exhibition and Conference, Houston (Tex.), 18-20 nov. 1980.

BOLLINGER (W.A.), GORDON (T.), METZER (T.R.).- Commercial hydrogen purification and recovery using PRISM TM separators. NPRA Annual Meeting, San Antonio (Tex.), 29-31 mars 1981.

HAYAT (G.).- Production et purification de l'hydrogène : techniques actuelles et développements. Pétrole et Techniques, avril 1981, n° 279, p. 41-46.

MARION (C.P.), MUENGER (J.R.).- Applications for syngas generated by partial oxydation of heavy feeds with total carbon oxydation. AICHE, Spring National Meeting, Houston (Tex.), 5-9 avril 1981.

GREGORY (D.P.), TSAROS (C.L.), ARORA (J.L.), NEVREKAR (P.).- The economics of hydrogen. Chemtech., juil. 1981, p. 432-440.

GILLIES (M.T.).- C_1 based chemicals from hydrogen and carbon monoxide. Noyes Data Corporation, Park Ridge (N.J.), 1982.

MADDOX (R.N.), ERBAR (J.H.).- Gas conditioning and processing, vol. 1 à 4. Campbell Petroleum Series, Norman (Okl.), 1982.

HAWKER (P.N.).- Shift CO plus steam to H_2. Hydrocarbon Processing, avril 1982, vol. 61, n° 4, p. 183-187.

LEHMAN (L.M.).- Cryogenic purification of hydrogen. AICHE, Spring National Meeting, Anaheim (Calif.), 6-10 juin 1982.

MARSCH (H.D.), HERBORT (H.J.).- Produce synthesis gas by steam reforming natural gas. Hydrocarbon Processing, juin 1982, vol. 61, n° 6, p. 101-105.

VAN WEENEN (W.F.), TIELROOY (J.).- How to optimize hydrogen plant desings. AICHE, Spring National Meeting, Anaheim (Calif.), 6-10 juin 1982.

WATSON (A.M.).- Use pressure swing adsorption for lowest cost hydrogen. Hydrocarbon Processing, mars 1983, vol. 62, n° 3, p. 91-95.

HENIS (J.M.S.), TRIPODI (M.K.).- The developing technology of gas separating membranes. Science, 1er avril 1983, vol. 220, n° 4 592, p. 11-17.

WANG (S.I.), NICHOLAS (D.M.), DIMARTINO (S.P.).- Analysis dictates H_2 purification process. Oil & Gas Journal, 6 janv. 1984, vol. 82, n° 1, p. 111-117.

BOUCOT (P.), RAIMBAULT (C.), DECROOCQ (D.).- Gazéification et liquéfaction du charbon. Ed. Technip, Paris, 1985, à paraître.

MORTKO (R.A.).- Remove H_2S selectively. Hydrocarbon Processing, juin 1984, vol. 63, n° 6, p. 78-82.

L'OXYDE DE CARBONE

La récupération de l'oxyde de carbone.- Informations Chimie, Spécial mai 1974, n° 132, p. 261-266.

Low cost carbon monoxide.- L'industrie du pétrole, mai 1975, p. 37-39.

An alternative process for CO production.- Processing, janv. 1979, p. 16-17.

IKARASHI (T.).- New MGC process for high purity carbon monoxide production and review on derivatives of methyl formate. Chem. Economy & Engng. Review, août 1980, vol. 12, n° 8, p. 31-34.

L'AMMONIAC

SLACK (A.V.), RUSSEL-JAMES (G.).- Ammonia. Fertilizer Science and Technology Series, vol. 2, Marcel Dekker Inc., New York, 1977.

WILLIAMS (G.P.).- Ammonia plants safety. Chem. Engng. Progress, sept. 1978, vol. 74, n° 9, p. 88-92.

SINGH (C.P.), SARAF (D.N.).- Simulation of ammonia synthesis reactors. Industrial & Engng. Chemistry Process Research & Developt., 1979, vol. 18, n° 3, p. 364-370.

CZUPPON (T.A.), BUIVIDAS (L.J.).- Which feedstock for ammonia. Hydrocarbon Processing, sept. 1979, vol. 58, n° 9, p. 197-200.

GENT (C.W.), WARD (S.A.).- Catalysts in coal-based ammonia plants. The Chemical Engineer, fév. 1980, p. 85-87.

PARTRIDGE (L.J.).- Production of ammonia synthesis gas by purification and shift conversion of gas produced from coal. The Chemical Engineer, fév. 1980, p. 88-90.

GOODMAN (D.R.).- Catalysis in ammonia production. The economics of catalyst operation. The Chemical Engineer, fév. 1980, p. 91-94.

BRYKOWSKI (F.J.).- Ammonia and synthesis gas. Recent and energy saving processes. Noyes Data Corporation, Park Ridge (N.J.), 1981.

BUIVIDAS (L.J.).- Coal to ammonia: its status. Chem. Engng. Progress, mai 1981, vol. 77, n° 5, p. 44-53.

SAVIANO (F.), LAGANA (V.), BISI (P.).- Integrate recovery systems for low energy ammonia production. Hydrocarbon Processing, juil. 1981, vol. 60, n° 7, p. 99-108.

GRAEVE (H.W.).- High pressure steam equipment for a low energy ammonia plant. Chem. Engng. Progress, oct. 1981, vol. 77, n° 10, p. 54-58.

RUDBECK POUL.- Low energy ammonia processes. Chemasia 1981, session 7B, Singapour, oct. 1981.

ZARDI (U.).- Review these developments in ammonia and methanol reactors. Hydrocarbon Processing, août 1982, vol. 61, n° 8, p. 129-133.

WILLIAMS (G.P.), HOEHING (W.W.).- Causes of ammonia plants shutdown. Survey IV. Chem. Engng. Progress, mars 1983, vol. 79, n° 3, p. 11-30.

HANDMAN (S.E.)., LE BLANC (J.R.).- The horizontal ammonia converter. Chem. Engng. Progress, mai 1983, vol. 79, n° 5, p. 56-61.

LIVINGSTONE (J.G.), PINTO (A.).- New ammonia process reduces costs. Chem. Engng. Progress, mai 1983, vol. 79, n° 5, p. 62-66.

New phos acid and ammonia processes improve energy use.- European Chem. News, 5 déc. 1983, p. 19-20.

LE METHANOL

HUMPHREYS (G.C.), ASHMAN (D.J.), HARRIS (N.).- The ICI methanol process past, present and future. Chem. Economy & Engng. Review, nov. 1974, p. 26-33.

BANQUY (D.).- Le méthanol (3e partie). Préparation du gaz de synthèse de méthanol par oxydation partielle du fuel-oil. Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, mai-juin 1975, n° 231, p. 27-33.

SUPP (E.), DE BOUILLE (C.G.).- Le méthanol (2e partie). Production de méthanol à partir de résidus lourds pétroliers suivant le procédé Lurgi à basse pression. Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, mai-juin 1975, n° 231, p. 33-38.

PONOT (M.).- Le procédé ICI de production du méthanol. Son application à une unité de 600 t/j. Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, mai-juin 1975, n° 231, p. 39-44.

MITSUBISHI GAS CHEMICAL Co.- Methanol (MGC low pressure process). Hydrocarbon Processing, nov. 1979, vol. 58, n° 11, p. 193.

PONOT (M.).- La synthèse du méthanol. Journée d'étude de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, Paris, 21 janv. 1981, Brochure spéciale, p. 29-41.

SUGIER (A.), ARLIE (J.P.).- Procédé I.F.P. de production d'alcools C_1-C_5 à partir de gaz de synthèse. Journée d'étude de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, Paris, 21 janv. 1981, Brochure spéciale, p. 43-56.

DYBKJAER (J.B.).- Topsøe methanol technology. Chem. Economy & Engng. Review, juin 1981, vol. 13, n° 6, n° 149, p. 17-25.

SELOVER (J.C.).- Coal conversion to methanol gasoline and S.N.G. AICHE, Summer National Meeting, Détroit (Mich.), 16-19 août 1981.

FRANK (M.E.).- Future changes in methanol use and methanol synthesis. 182nd ACS National Meeting, New York, 23-28 août 1981.

UEMATSU (S.).- Methanol technology and demand trends and their future prospects. Chem. Economy & Engng. Review, avril 1983, vol. 15, n° 4, n° 167, p. 5-13.

BARGAGNA (M.).- Production of mixed alcohols. 2nd European Oxygenated fuels Conference, Paris, 14 juin 1984.

KNIFTON (J.F.), GRIGSBY Jr. (R.A.), HERBSTMAN (S.).- Make alcohol-ester fuels from syngas. Hydrocarbon Processing, janv. 1984, vol. 63, n° 1, p. 111-115.

SUPP (E.).- Convert methanol economically. Hydrocarbon Processing, juil. 1984, vol. 63, n° 7, p. 34 C–J.

LE FORMOL

CHAUVEL (A.), COURTY (P.), MAUX (R.), PETITPAS (C.).- Select best formaldehyde catalyst. Hydrocarbon Processing, sept. 1973, vol. 52, n° 9, p. 179-184.

HORNER (C.W.).- A formaldehyde process to accomodate rising energy costs. Chem. Engng., 4 juil. 1977, vol. 84, n° 14, p. 108-110.

DIEN (H.).- Formaldehyde routes bring cost production benefits. Chem. Engng., 24 fév. 1978, vol. 85, n° 5, p. 83-85.

KURAISHI (Y.), YOSHIKAWA (K.).- A new process for the manufacture of formaline via excess methanol process. Chem. Economy & Engng. Review, juin 1982, vol. 14, n° 6, n° 159, p. 31-34.

L'UREE

PAGANI (G.), ZARDI (U.).- Snam Progetti stripping technique. One basic principe for two methods of producing urea. AICHE, 74th National Meeting, New Orleans (La.), 11-15 mars 1973.

DROIN (R.).- Problèmes de corrosion dans la fabrication de l'urée. Informations Chimie, déc. 1976, n° 161, p. 121-133.

PAGANI (G.), GRANELLI (F.).- Make urea with less energy. Hydrocarbon Processing, mai 1979, vol. 58, n° 5, p. 169-172.

Urée par stripping au CO_2 (procédé Stamicarbon).- Informations Chimie, Spécial juin 1981, n° 214, p. 137.

ZARDI (U.).- Urea plants for to morrow's world. Nitrogen, janv.-fév. 1982, n° 135, p. 26-37.

Urea production by the IDR process.- Nitrogen, mai-juin 1982, n° 137, p. 29-32.

PAGANI (G.).- New process gives urea with less energy. Hydrocarbon Processing, nov. 1982, vol. 61, n° 11, p. 87-91.

Revamping urea plants with the split reaction cycle (SRR) process.- Nitrogen, janv.-fév. 1983, n° 141, p. 31-33.

DOOYEWEERD (E.), MEESSEN (J.).- Comparison of the energy consumptions of low-energy urea technologies. Nitrogen, mai-juin 1983, n° 143, p. 32-38.

Chapitre II
LES SOURCES D'HYDROCARBURES OLEFINIQUES ET AROMATIQUES

CHAUVEL (A.), LEFEBVRE (G.), RAIMBAULT (C.).- Production d'oléfines et d'aromatiques. Ed. Technip, Paris, 1980.

LE VAPOCRAQUAGE

Vapocraquage de produits légers

ZDONIK (S.B.), GREEN (E.J.), HALLEE (L.P.).- Ethylene/Worldwide. Oil & Gas Journal,

28 nov. 1966, vol. 64, n° 48, p. 62- 66.
5 déc. 1966, vol. 64, n° 49, p. 108-114.
19 déc. 1966, vol. 64, n° 51, p. 75- 80.
2 janv. 1967, vol. 65, n° 1, p. 40- 47.
26 juin 1967, vol. 65, n° 26, p. 96-101.
10 juil. 1967, vol. 65, n° 28, p. 192-196.
24 juil. 1967, vol. 65, n° 30, p. 86- 88.
7 août 1967, vol. 65, n° 32, p. 133-138.
21 août 1967, vol. 65, n° 34, p. 86- 89.
11 sept. 1967, vol. 65, n° 37, p. 98-101.
16 oct. 1967, vol. 65, n° 42, p. 112-118.
19 fév. 1968, vol. 66, n° 8, p. 91- 94.
11 mars 1968, vol. 66, n° 11, p. 99-107.
8 avril 1968, vol. 66, n° 15, p. 71- 77.
27 mai 1968, vol. 66, n° 22, p. 103-108.
12 mai 1969, vol. 67, n° 19, p. 220-222.
26 mai 1969, vol. 67, n° 21, p. 85- 91.
24 nov. 1969, vol. 67, n° 47, p. 96-101.
27 avril 1970, vol. 68, n° 17, p. 94-104.
11 mai 1970, vol. 68, n° 19, p. 57- 62.

HANCOCK (E.G.).- Propylene and its industrial derivatives. Ernerst Benn Ltd., Londres, 1973.

JACQUES (G.L.), DUBOIS (P.).- Prédiction des rendements de fours de steam-cracking. Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, janv.-fév. 1973, n° 217, p. 43-55.

JAMES (J.L.), HOPKINS (E.), ORRIS (R.).- Optimisation des produits obtenus au four de pyrolyse grâce au réglage des profils de température. Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, janv.-fév. 1973, n° 217, p. 56-74.

IANUZZI (G.), GIOVANINI (M.).- Les compresseurs centrifuges dans les unités d'éthylène. Informations Chimie, mars 1973, n° 118, p. 95-101.

CHAMBERS (L.E.), POTTER (W.S.).- Design ethylene furnaces (Part 1: maximum ethylene ; Part 2: maximum olefin's production ; Part 3: furnace costs). Hydrocarbon Processing,
janv. 1974, vol. 53, n° 1, p. 121-126.
mars 1974, vol. 53, n° 3, p. 95-100.
août 1974, vol. 53, n° 8, p. 90-103.

ZDONIK (S.B.), BASSLER (E.J.), HALLEE (L.P.).- How feedstocks affect ethylene. Hydrocarbon Processing, fév. 1974, vol. 53, n° 2, p. 73-81.

DE BLIECK (J.), MOL (A.).- How to choose the best cracking heater design for an olefin plant. Petroleum International, mars 1975, vol. 15, n° 3, p. 50-78.

LEFTIN (H.P.), YARZE (J.C.), NEWSOME (D.S.), WOLFF (T.J.).- Pyrolysis of naphtha and kerosene in the Kellog millisecond furnace. ACS, 169th National Meeting, Philadelphie (Pa.), 8 avril 1975.

ENNIS (B.P.), BOYD (H.B.), ORRIS (R.).- Olefin manufacture via millisecond pyrolysis. Chemtech., nov. 1975, p. 693-699.

GOOSENS (A.G.), DENTE (M.), RANZI (E.).- Improve steam cracker operation. Hydrocarbon Processing, sept. 1978, vol. 57, n° 9, p. 227-236.

FROMENT (G.F.), VAN DE STEENE (B.O.), SUMEDHA (O.).- Selectivities and yields in cocracking ethane and propane. Oil & Gas Journal, 16 avril 1979, vol. 77, n° 16, p. 87-90.

OBLAD (A.G.), DAVIS (H.G.), EDDINGER (R.T.).- Thermal hydrocarbon chemistry. ACS, Advances in Chemistry series, n° 183, Washington D.C., 1979.

KNIEL (L.), WINTER (O.), STORK (K.).- Ethylene - Keystone to the petrochemical industry. Marcel Dekker Inc., New York, 1980.

LEFEBVRE (G.), KAISER (V.).- Remodelages dans la pétrochimie. Pétrole et Techniques, août-sept. 1982, n° 291, p. 14-22.

Vapocraquage de produits lourds

BASSLER (E.J.), ZDONIK (S.B.), HALLEE (L.P.).- Gas oil cracking. AICHE, 79th National Meeting, Houston (Tex.), 18 mars 1975.

OFFEN (M.J.), SAMOLS (D.A.J.).- New process routes to ethylene from vacuum gas oil feedstocks. Institution of Chemical Engineers (London and South Eastern Branch). Symposium, Londres, 15 mai 1975.

ZDONIK (S.B.), HAYWARDS (G.L.), FISHTINE (S.H.), FEDUSKA (J.C.).- Olefins production by gas oil cracking. Hydrocarbon Processing,
août 1975, vol. 54, n° 8, p. 95- 98.
sept. 1975, vol. 54, n° 9, p. 164-168.
déc. 1975, vol. 54, n° 12, p. 111-114.
janv. 1976, vol. 55, n° 1, p. 149-154.
avril 1975, vol. 55, n° 4, p. 161-166.

BRISARD (J.P.).- Procédé Esso de craquage de charge lourde. Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, janv.-fév. 1976, n° 235, p. 22-28.

LOHR (B.), DITTMANN (H.).- New gas oil model calculates ethylene yield. Oil & Gas Journal, 4 juil. 1977, vol. 75, n° 27, p. 53-58.

LOHR (B.), DITTMANN (H.).- Yield, quality patterns of gas oil cracking unraveled. Oil & Gas Journal, 18 juil. 1977, vol. 75, n° 20, p. 78-85.

MCP can predict pyrolysis yields and aid in plant operation.- Oil & Gas Journal, 1er mai 1978, vol. 76, n° 18, p. 75-76.

LOHR (B.), DITTMANN (H).- Steam cracker economy keyed to quenching. Oil & Gas Journal, 15 mai 1978, vol. 76, n° 20, p. 63-68.

ISHIKAWA (T.), KEISTER (R.G.).- A petrochemical alternative - ACR.- Hydrocarbon Processing, déc. 1978, vol. 57, n° 12, p. 109-113.

BLOURI (B.).- Etat des connaissances sur le traitement thermique des produits lourds. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1981, vol. XXXVI, n° 1, p. 65-80.

RHOE (A.).- Aspects technologiques de la pyrolyse des charges lourdes. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1981, vol. XXXVI, n° 2, p. 191-209.

HU (Y.C.).- Unconventional olefin processes. Part 1: Crude/residual oil cracking. Hydrocarbon Processing, nov. 1982, vol. 61, n° 11, p. 109-116.

BALDWIN (R.L.), KAMM (G.R.).- ACR process for ethylene. Chem. Engng. Progress, janv. 1983, vol. 79, n° 1, p. 68-75.

KIRK (R.O.).- Crude oil to ethylene in one step. Chem. Engng. Progress, fév. 1983, vol. 79, n° 2, p. 78-81.

Les productions du vapocraquage

FREIDMAN (L.), DUFALLO (J.M.), HENKE (A.M.), Mac KINNEY (J.D.).- Upgrading pyrolysis gasolines with the Houdry Gulf HPG process. European Chem. News, 30 sept. 1966, p. 48-49.

KUBO (H.), MASAMUNE (S.), SAKO (R.).- Make BTX from cracker gasoline. Hydrocarbon Processing, juil. 1970, vol. 49, n° 7, p. 111-113.

PETER (A.).- Traitement des effluents de steam-cracking. Chimie et Industrie. Génie chimique, 1971, n° 104, p. 785-797.

BARTHEL (Y.), CHAUVEL (A.), DECROOCQ (D.).- Les productions annexes du steam-cracking. Traitement de la coupe C_4 et des essences. Chimie et Industrie. Génie chimique, 1971, n° 104, p. 1 087-1 098.

KNIGHT (W.N.N.).- Here's how BP's selective hydrogenation process works. Oil & Gas Journal International, fév. 1971, vol. 11, n° 2, p. 34-35.

DERRIEN (M.L.), ANDREWS (J.W.), BONNIFAY (P.), LEONARD (J.).- The IFP selective hydrogenation process. Chem. Engng. Progress, janv. 1974, vol. 70, n° 1, p. 74-80.

WADA (Y.).- Utilization of C_5 stream and its prospects. Chem. Economy & Engng. Review, août 1974, vol. 6, n° 8, n° 76, p. 36-41.

ANDREWS (J.W.), BONNIFAY (P.), CHA (B.J.), BARBIER (J.C.), DOUILLET (D.), FRANCK (J.P.), RAIMBAULT (C.).- Gasoline pool: what it needs. Hydrocarbon Processing, mai 1975, vol. 54, n° 5, p. 69-73.

WETT (T.).- Ethylene market faces overcapacity. Oil & Gas Journal, 4 sept. 1978, vol. 76, n° 36, p. 63-68.

LEONARD (J.), GAILLARD (J.).- Upgrading of C_3 and C_4 olefinic cuts. L'industrie du pétrole, nov. 1978, n° 501, p. 13-20.

DOWSETT (J.W.), JONES (J.R.).- Three variables influence steam cracker gasoline. Oil & Gas Journal, 26 mars 1979, vol. 77, n° 13, p. 97-108.

MINTON (B.R.).- Ethylene recovery from refinery gas. AICHE, 86th National Meeting, Houston (Tex.), 1-5 avril 1979.

LE REFORMAGE CATALYTIQUE

POLLITZER (E.L.), HAENSEL (W.), HAYES (J.C.).- New developments in reforming. 8th World Petroleum Congress, Moscou, 13-19 juin 1971, Proc., vol. 4, p. 255-261.

SUTTON (E.A.), GREENWOOD (A.R.), ADAMS (F.H.).- A new processary concept: continuous platforming. Oil & Gas Journal, 22 mai 1972, vol. 60, n° 21, p. 52-56.

BURKE (D.P.).- Petroleum catalysts. A comprehensive look at a $ 168 million/year business headed for spectacular growth. Chemical Week, 1er nov. 1972, vol. III, n° 18, p. 23-33.

CHA (B.J.), VIDAL (A.), HUIN (R.), VAN LANDEGHEM (H.).- New flexible design for IFP high severity reforming technology. 38th Meeting of the American Petroleum Institute's Division of Refining, Philadelphie (Pa.), 15 mai 1973.

COATES (R.), MOORE (T.M.), OXENREITER (M.F.).- Ultraforming for octane improvement. 38th Meeting of the American Petroleum Institute's Division of Refining, Philadelphie (Pa.), 15 mai 1973.

HOOPER (E.D.), CECIL (R.R.), CHAMBERS (L.W.).- Powerforming with high activity catalysts. 38th Meeting of the American Institute's Division of Refining, Philadelphie (Pa.), 15 mai 1973.

BARBIER (J.C.), DUHAUT (P.), ESCHARD (F.), GUILLEMAT (J.).- Evolution du procédé de reforming catalytique : catalyseurs et technologie. Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, juil.-août 1973, n° 220, p. 43-55.

VANDEVEN (J.), MACKAY (J.).- Progress report: continuous reforming. Oil & Gas Journal, 24 sept. 1973, vol. 71, n° 39, p. 116-118.

VIDAL (A.), BARBIER (J.C.), BERTHELIN (M.), JONCHERE (J.P.), JUGUIN (B.), MIKITENKO (P.).- «Aromizing», a new process developed by IFP to produce aromatics. Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, mars-avril 1974, n° 224, p. 75-82.

CHEVRON Research Co.- Low pressure reforming ups yields. Oil & Gas Journal, 26 août 1974, vol. 72, n° 34, p. 115-116.

BRAUN (A.O.), KUCHAR (P.J.), KELLET (T.F.).- Platforming and other processes for aromatics production. Petrolieri International, août 1975, p. 15-24.

HUGHES (T.R.), JACOBSON (R.L.), GIBSON (K.R.), SCHONACK (L.G.), Mac CABE (J.R.).- Catalytic reforming advances boost process efficiency. Oil & Gas Journal, 17 mai 1976, vol. 74, n° 20, p. 121-130.

KUCHAR (P.J.), BRAUN (A.O.), SHELTON (J.B.), OLSON (R.K.).- Platforming developments for the energy conscious era. L'Industrie du Pétrole, mai 1978, n° 494, p. 17-35.

D'AURIA (J.), TIEMAN (W.C.), ANTOS (G.J.).- Recent platforming catalyst developments. 1980 NPRA Annual Meeting, New Orleans (La.), 22-25 mars 1980.

FREIBURGER (M.A.), BUSS (W.C.), BRIDGE (A.G.).- Recent catalyst and process improvements in commercial rheniforming. 1980 NPRA Annual Meeting, New Orleans (La.), 22-25 mars 1980.

JENKINS (J.H.), STEPHENS (T.W.).- Kinetics of cat. reforming. Hydrocarbon Processing, nov. 1980, vol. 59, n° 11, p. 163-167.

FLYTZANI-STEPHANOPOULOS (M.), VOECKS (G.E.).- Catalytic autothermal reforming of hydrocarbon liquids. AICHE, Spring National Meeting, Houston (Tex.), 5-9 avril 1981.

LES AUTRES SOURCES D'HYDROCARBURES OLEFINIQUES ET AROMATIQUES

ACCIARI (J.A.), CARTER (W.B.), KENNEDY (F.).- Alpha olefins via the alfene process. Chem. Engng. Progress, juin 1962, vol. 58, n° 6, p. 85-90.

PAULIS (B.).- Cracking n-paraffins. European Chem. News, normal paraffins suppl., 20 déc. 1966, p. 33-36.

ASINGER (F.).- Paraffins chemistry and technology. Pergamon Press, Londres, 1968.

BROUGHTON (D.B.), BERG (R.C.).- Olefins by deshydrogenation. Extraction. Hydrocarbon Processing, juin 1969, vol. 48, n° 6, p. 115-117.

YAMADA (S.), ONO (I.).- Production of butene-1 from ethylene. Bulletin of the Japan Petroleum Institute, mai 1970, vol. 12, p. 160-163.

IZUMI (K.).- Now slush costs for making linear α-olefins. Chem. Engng., 5 oct. 1970, vol. 77, n° 21, p. 71-73.

ANDERSON (K.L.), BROWN (T.D.).- Olefin disporportionation. New routes to petrochemicals. Hydrocarbon Processing, août 1976, vol. 55, n° 8, p. 119-122.

DECROOCQ (D.), BULLE (R.), CHATILA (S.), FRANCK (J.P.), JACQUIN (Y.).- Le craquage catalytique des coupes lourdes. Ed. Technip, Paris, 1978.

TSAO (U.), RAILLY (J.W.).- Dehydrate ethanol to ethylene. Hydrocarbon Processing, fév. 1978, vol. 57, n° 2, p. 133-136.

FARHA (F.E.), BANKS (R.L.).- Triolefin process: chemistry and applications. 11e Congrès latino-américain de pétrochimie, Cançun (Mexique), 12-18 nov. 1978.

Tenneco develops economic process to recover ethylene from waste streams.- Oil & Gas Journal, 25 déc. 1978, vol. 76, n° 52, p. 199-200.

FREITAS (E.R.), GUM (C.R.).- Shell's higher olefin process. Chem. Engng. Progress, janv. 1979, vol. 75, n° 1, p. 73-76.

BANKS (R.L.).- Olefins from olefins. Chemtech., août 1979, p. 494-500.

NIEUWENHUIS (R.A.).- The Shell higher olefin process (Shop). Pétroles et Techniques, janv.-fév. 1980, n° 268, p. 46-50.

KOCHAR (N.K.), MERIMS (R.), PADIA (A.S.).- Ethylene from ethanol. Chem. Engng. Progress, juin 1981, vol. 77, n° 6, p. 66-70.

CHAUVIN (Y.), GAILLARD (J.), LEONARD (J.), BONNIFAY (P.), ANDREWS (J.W.).- Another use for Dimersol. Hydrocarbon Processing, mai 1982, vol. 61, n° 5, p. 110-112.

COMMEREUC (D.), CHAUVIN (Y.), LEGER (G.), GAILLARD (J.).- Aspects chimiques du procédé Dimersol de dimérisation des oléfines. Revue de l'I.F.P., sept.-oct. 1982, vol. XXXVII, n° 5, p. 639-649.

HU (Y.C.).- Unconventional olefin processes. Part 2: Ethanol dehydration. Hydrocarbon Processing, avril 1983, vol. 62, n° 4, p. 113-116.

HU (Y.C.).- Unconventional olefin processes. Part 3: Syngas based processes. Hydrocarbon Processing, mai 1983, vol. 62, n° 5, p. 88-95.

JAHNIG (C.E.), MARTIN (H.Z.), CAMPBELL (D.L.).- The development of fluid catalytic cracking. Chemtech., fév. 1984, p. 106-112.

Chapitre III
LE TRAITEMENT DES COUPES C_4 ET C_5 OLEFINIQUES

L'EXTRACTION DU BUTADIENE DES COUPES C_4 DE VAPOCRAQUAGE

VON DALEN (J.D.), ZOMERDIJK (J.C.).- Recovery butadiene with acetonitrile. European Chem. News, large plant supplt., 30 sept. 1966, p. 52-54.

TAKAO (S.).- DMF: Newest butadiene solvent. Hydrocarbon Processing, nov. 1966, vol. 45, n° 11, p. 151-154.

COOGLER (W.W.).- Butadiene recovery process employs new solvent system. Chem. Engng., 31 juil. 1967, vol. 74, n° 16, p. 70-72.

THOMAS (E.H.).- DMAC butadiene recovery process offers many advantages. European Chem. News, large plant supplt., 27 sept. 1968, p. 62-64.

PETERS (W.D.), ROGERS (R.S.).- Improved furfural extraction Process. Hydrocarbon Processing, nov. 1968, vol. 47, n° 11, p. 131-134.

KLEIN (H), WEITZ (H.M.).- Extract butadiene with NMP. Hydrocarbon Processing, nov. 1968, vol. 47, n° 11, p. 135-138.

REIS (T.).- Compare butadiene recovery method, processes, solvents, economics. Petro/Chem. Engng., août 1969, vol. 41, n° 8, p. 12-22.

G.P.B. Process (Butadiene Extraction Process).- Oil & Gas Journal, oct. 1969, vol. 10, n° 10, p. 54-55.

WAGNER (V.), WEITZ (H.M.).- BASF process for production of pure butadiene. Industrial & Engng. Chemistry, avril 1970, vol. 62, n° 4, p. 43-48.

SCHNEIDER (K.), VOLKAMER (K.), WAGNER (U.).- Recent improvements of BASF's butadiene process. 2e congrès latino-américain de pétrochimie, Cancun (Mexique), 12-18 nov. 1978.

LA SEPARATION DES BUTENES DES COUPES C_4 DE VAPOCRAQUAGE ET DE REFORMAGE CATALYTIQUE

MARTEL (E.H.), SCHREUDERS (A.), MICHAUX (J.P.).- High purity isobutylene extraction. Chem. Engng. Progress, mars 1965, vol. 61, n° 3, p. 77-80.

KROPER (H.), SCHLOMER (K.), WEITZ (H.M.).- How BASF extracts isobutylene. Hydrocarbon Processing, sept. 1969, vol. 48, n° 9, p. 195-198.

HORIE (T.), HAYASHI (S.), HOSHINO (I.).- Extract isobutene with HCl. Hydrocarbon Processing, fév. 1970, vol. 49, n° 2, p. 137-139.

BARBER (J.R.), COLLINS (J.J.), SAGER (T.C.).- Separation of n-butenes from i-butene. AICHE, 68th National Meeting, Houston (Tex.), 28 fév.-4 mars 1971.

ROGERS (C.L.).- Hydroisomerization via Hydrisom process. Oil & Gas Journal, 8 nov. 1971, vol. 69, n° 45, p. 60-61.

AMIGUES (P.), QUANG (D.V.), LASSAU (C.).- IFP's Vapidrol can hydrogenate highly unsaturated cuts. Petroleum & Petrochemical International, nov. 1973, vol. 13, n° 11, p. 53-54.

DE ROSSET (A.J.), PRIEGNITZ (J.W.), KOROUS (D.J.), BROUGNTON (D.B.).- Continuous adsorptive separation of 1-butene from C_4 hydrocarbon mixtures. ACS, 175th National Meeting, Anaheim (Calif.), 12-17 mars 1978.

BRABAND (J.M.).- Butene-1: A promising monomer. 2e congrès latino-américain de pétrochimie, Cancun (Mexique), 12-18 nov. 1978.

ADLER (M.S.), JOHNSON (D.R.).- A flexible butylene separation process. Chem. Engng. Progress, janv. 1979, vol. 75, n° 1, p. 77-79.

DERRIEN (M.), BRONNER (C.), COSYNS (J.), LEGER (G.).— Hydrogenate for pure C_4s. Hydrocarbon Processing, mai 1979, vol. 58, n° 5, p. 175-179.

ELEAZAR (A.E.), HECK (R.M.), WITT (M.P.).- Hydroisomerization of C_4 hydrocarbons. American Petroleum Institute, 44th Refining Midyear Meeting, San Francisco (Calif.), 15 mai 1979.

DERRIEN (M.).- Valorisation des coupes C_4, C_4 et C_5 oléfiniques. Pétrole et Techniques, janv.-fév. 1980, n° 268, p. 14-28.

NICLAES (H.), SCHICKS (T.).- Intermédiaires pétrochimiques à partir de coupes C_3 et C_4 oléfiniques. Pétrole et Techniques, janv.-fév. 1980, n° 268, p. 29-41.

NOTARI (B.), FATTORE (V.), MANARA (G.).- Skeletal isomerization of olefins. 1980 NPRA Annual Meeting, New Orleans, 23-25 mars 1980.

MARCEGLIA (G.), ORIANI (G.).- Skeletal isomerization of linear olefins. Isobutene via MTBE cracking, butene-1 production, etherification of alternative raw materials. Chem. Economy & Engng. Review, juin 1982, vol. 14, n° 6, n° 159, p. 35-40.

HECK (R.M.), PATEL (G.R.), BREYER (W.S.), MERRILL (D.D.).- Hydrogenation/isomerization process improves alkylation unit performance. Oil & Gas Journal, 17 janv. 1983, vol. 81, n° 3, p. 103-113.

BRINKMEYER (F.M.), ROHR (D.F.), OLBRICH (M.E.), DREHMAN (L.E.).- Process boasts 95% selectivity for LPG. Oil & Gas Journal, 28 mars 1983, vol. 81, n° 13, p. 75-78.

VORA (B.V.), BERG (R.C.), PUJADO (P.R.).- U.O.P. Oleflex process for LPG paraffin deshydrogenation. Chem. Economy & Engng. Review, avril 1983, vol. 15, n° 4, n° 167, p. 27-34.

MIKITENKO (P.), ASSELINEAU (L.), RAMET (C.).- Application du superfractionnement à la purification du butène-1. Pétrole et Techniques, mai 1983, n° 298, p. 21-23.

PUJADO (P.R.), VORA (B.V.).- Production of LPG olefins and derivatives. Chem. Economy & Engng. Review, mai 1983, vol. 15, n° 5, n° 168, p. 16-28.

L'ETHER METHYLTERBUTYLIQUE (M.T.B.E.)

OBENAUS (F.), DROSTE (W.).- The new and versatile Hüls-process to produce the octane improving MTB. AICHE, 85th National Meeting, Philadelphie (Pa.), 4-8 juin 1978.

ARCO to use TBME to improve gasoline octane.- Oil & Gas Journal, 26 juin 1978, vol. 76, n° 26, p. 62.

FLORIS (T.), PECCI (G.), ORIANI (G.).- Snam Progetti/Anic MTBE process benefits unleaded gasoline refiners. NPRA Annual Meeting, San Antonio (Tex.), 25-27 mars 1979.

TALBOT (F.).- Alkyl ethers as motor fuels. American Petroleum Institute. 44th Refining Midyear Meeting, San Francisco (Calif.), 16 mai 1979, p. 205-218.

THUENER (F.W.).- MTB, a key to flexibility in C_4s. Chem. Economy & Engng. Review, juil. 1979, vol. 11, n° 7, n° 129, p. 23-25.

CLEMENTI (A.), ORIANI (G.), ANCILLOTI (F.), PECCI (G.).- Upgrade C_4's with MTBE process. Hydrocarbon Processing, déc. 1979, vol. 58, n° 12, p. 109-113.

CHASE (J.D.), GALVEZ (B.B.).- Processes for blending ethers. TAME and MTBE. NPRA Annual Meeting, New Orleans (La.), 23-25 mars 1980.

HECK (R.M.), Mac CLUNG (R.G.), WITT (M.P.), WEBB (O.).- Better use of butenes for high octane gasoline. Hydrocarbon Processing, avril 1980, vol. 59, n° 4, p. 185-191.

MUDDARRIS (G.R.), PETTMAN (M.J.).- Now, MTBE from butane. Hydrocarbon Processing, oct. 1980, vol. 59, n° 10, p. 91-95.

WATRIN (M.).- Les éthers méthyliques : propriétés et production. Journée d'étude de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, Paris, 21 janv. 1981, Brochure spéciale, p. 57-65.

CONVERS (A.), JUGUIN (B.), TORCK (B.).- Make pure butenes via MTBE. Hydrocarbon Processing, mars 1981, vol. 60, n° 3, p. 95-98.

FATTORE (V.), MASSI MAURI (M.), ORIANI (G.), PARET (G.).- Crack MTBE for isobutylene. Hydrocarbon Processing, août 1981, vol. 60, n° 8, p. 101-106.

The Snam Progetti/Anic MTBE technology.- Chem. Economy & Engng. Review, mai 1982, vol. 14, n° 5, n° 158, p. 37-42.

TORCK (B.), CONVERS (A.), CHAUVEL (A.).- Methanol for motor fuel via the ethers route. Chem. Engng. Progress, août 1982, vol. 78, n° 8, p. 36-45.

LANDER (E.P.), HUBBARD (J.N.), SMITH (L.A.).- The MTBE solution: octanes, technology and refinery profitability. NPRA Annual Meeting, San Francisco (Calif.), 20-22 mars 1983.

BITAR (L.S.), HAZBUN (E.A.), PIEL (W.J.).- MTBE production and economics. Hydrocarbon Processing, oct. 1984, vol. 63, n° 10, p. 63-66.

HERWIG (J.), SCHLEPPINGHOFF (B.), SCHULWITZ (S.).- New low energy process for MTBE and TAME. Hydrocarbon Processing, juin 1984, vol. 63, nº 6, p. 86-88.

LA VALORISATION DES COUPES C_5

KROPER (H.), WEITZ (H.M.).- Butadiene and isoprene from naphtha cracking for ethylene. Oil & Gas Journal, 9 janv. 1967, vol. 65, nº 2, p. 98-104.

MITSUTANI (A.), KUMANO (S.).- Recent development on isoprene manufacturing processes in Japan. Chem. Economy & Engng. Review, fév. 1971, vol. 3, nº 2, nº 34, p. 35-41.

REIS (T.).- Isoprene production. C_5's extraction process uses acetonitrile. Chem. & Process Engng., janv. 1972, p. 34-36.

USHIO (S.).- Extract isoprene with DMF. Chem. Engng., 6 mars 1972, vol. 79, nº 5, p. 82-83.

TAKAO (S.).- Isoprene extraction. Japan's Chemical Industry & Engng. 1973, p. 119-120.

WADA (Y.).- Utilization of C_5 stream and its prospects. Chem. Economy & Engng. Review, août 1974, vol. 6, nº 8, nº 76, p. 35-41.

Chapitre IV
LE TRAITEMENT DES ESSENCES AROMATIQUES

LA DISTILLATION EXTRACTIVE ET L'EXTRACTION PAR SOLVANT

CINELLI (E.), NOE (S.), PARET (G.).- Extract aromatics with FM. Hydrocarbon Processing, avril 1972, vol. 51, nº 4, p. 141-144.

DANULAT (H.F.), MARK WORT (H.).- Lurgi process balances BTX yield. European Chem. News. Large Plant Survey, 13 oct. 1972, p. 32-36.

STEIN (M.).- Recover aromatics with FM. Hydrocarbon Processing, avril 1973, vol. 52, nº 4, p. 139-141.

MULLER (E.).- Use of N-methylpyrrolidone for aromatics extraction. Chemistry & industry, 2 juin 1973, p. 518-522.

MULLER (E.), DE BOUILLE (C.).- Procédés Lurgi «Arosolvan et Distapex». Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, mars-avril 1974, nº 224, p. 47-56.

FISHER (J.), NICLAES (H.J.).- Aromatiques : une triple couronne. Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, mars-avril 1974, nº 224, p. 57-65.

DURANDET (J.), MIKITENKO (P.), COHEN (G.), GRACO (F.), BONNIFAY (P.), ANDREWS (J.W.).- Benzene recovery process offers flexibility. Oil & Gas Journal, 18 août 1975, vol. 73, nº 33, p. 112-114.

ASSELIN (G.F.), PERSAK (R.A.).- BTX aromatics extraction. U.O.P. Process Division Technology Conference, Des Plaines (U.S.A.), sept.-nov. 1975.

HELMS (G.), JOHN (P.).- Récupération des aromatiques par distillation extractive. Informations Chimie, déc. 1976, nº 161, p. 105-109.

LACKNER (K.).- Morphylane and Morphylex. Two modern ways to pure aromatics. 1st Brazilian Petroleum Congress, Rio de Janeiro (Brasil), 5-10 nov. 1978.

SYMONIAK (M.F.), GANJU (Y.N.), VIDUEIRA (J.A.).- Plant data for tetra process. Hydrocarbon Processing, sept. 1981, vol. 60, n° 9, p. 139-142.

LA SEPARATION DES C_8 AROMATIQUES

UENO (T.).- Japan Gas Chemical xylene separation process. Bulletin of the Japan Petroleum Institute, mai 1970, vol. 12, p. 171-176.

BROUGHTON (D.B.), NEUZIL (R.W.), PHARIS (J.M.), BREARLEY (C.S.).- The separation of p-xylene from C_8 hydrocarbon mixtures by the Parex Process. AICHE, 3th Joint Annual Meeting, Puerto Rico, 17-20 mai 1970.

HERRIN (G.R.), MARTEL (E.H.).- Japan Gas Chemical Company separation and isomerization process. The Southampton College of Technology, Southampton, 21 janv. 1971.

ADAMS (F.H.).- Paraxylene recovery by the Parex process. European Chem. News. Large Plant Survey, 13 oct. 1972, p. 62-70.

FICKEL (R.G.).- Continuous adsorption. A chemical engineering tool. AICHE, 74th National Meeting, New Orleans (La.), 11-15 mars 1973.

AMEMIYA (T.), HATANAKI (Y.), NAKAMURA (T.).- A new process for separation of p-xylene. Bulletin of the Japan Petroleum Institute, mai 1974, vol. 16, n° 1, p. 43-49.

TSUCHIYA (Y.), OGAWA (D.), KANAOKA (M.), AKITA (S.), MATSUMARA (K.), SATO (M.), ATANI (S.).- New p-xylene recovery and xylene isomerization process. Bulletin of the Japan Petroleum Institute, mai 1974, vol. 16, n° 1, p. 60-66.

RESIDERIO (R.J.), HIRSIG (A.R.), DRESSER (T.), EDISON (R.R.), PETERMAN (L.G.), TRUIT (R.E.).- Pure p-xylene by single stage. Hydrocarbon Processing, août 1974, vol. 53, n° 8, p. 81-83.

MASSELING (J.J.H.).- Mitsubishi Gas Chemical Company Process for the production of high purity C_8 aromatics isomers. ACS, 169th National Meeting. Aromatics separation session, Philadelphie (Pa.), 6-11 avril 1975.

BIESER (H.J.), WINTER (G.R.).- Parex boosts p-xylene yield without added isomerization. Oil & Gas Journal, 11 août 1975, vol. 73, n° 32, p. 72-76.

LA CONVERSION DES AROMATIQUES

AALUND (I.R.).- Esso unveils new isomerization process. Oil & Gas Journal, 15 juil. 1968, vol. 66, n° 29, p. 102-103.

MASUMUNE (S.), KAWATANI (T.).- First commercial MHC unit onstream. Hydrocarbon Processing, déc. 1968, vol. 47, n° 12, p. 111-117.

SKIBIAK (J.G.), SCHWARTZ (W.A.).- Pyrotol process gives high purity benzene. European Chem. News. Large Plants Supplt., 26 sept. 1969, p. 102-106.

SKIBIAK (J.G.), SCHWARTZ (W.A.).- Benzene Bonanza Beckons via Diprolene Conversion. Chem. Engng., 6 oct. 1969, vol. 76, n° 21, p. 142-144.

POLLITZER (E.L.), DONALDSON (G.R.).- Catalytic isomerization of C_8 aromatics. ACS, 160th National Meeting, Chicago (Ill.), 13-18 sept. 1970.

High purity benzene by hydrodealkylation.- Oil & Gas Journal, 23 nov. 1970, vol. 70, n° 47, p. 53.

IWAMURA (T.), ATANI (S.), SATO (M.).- Disproportionation of toluene. Bulletin of the Japan Petroleum Institute, mai 1971, vol. 13, n° 1, p. 116-122.

OTANI (C.), KANAOKA (M.), MATSUMURA (K.), AKITA (S.), SONODA (T.).- Aromax isolene. New paraxylene recovery and xylene isomerization. Processes developed by Toray. Chem. Economy & Engng. Review, juin 1971, vol. 3, n° 6, n° 38, p. 56-59.

BERGER (C.V.).- Match isomar with Parex. Hydrocarbon Processing, sept. 1973, vol. 52, n° 9, p. 173-174.

HANCOCK (E.G.).- Benzene and its industrial derivatives. Ernest Benn Ltd., Londres, 1975.

SITTIG (M.).- Aromatic hydrocarbons. Manufacture and technology. Noyes Data Corporation, Park Ridge (N.J.), 1976.

FAYON (A.M.), IMPERIALI (G.L.).- Simulation of xylene recovery loops in large scale aromatic plants. Computers and Chemical Engineering, 1978, vol. 2, p. 9-18.

EDISON (R.R.), BOYUM (A.A.).- New xylene isom. process scores high. Oil & Gas Journal, 29 janv. 1979, vol. 77, n° 5, p. 141-152.

GRANDIO (P.), SCHNEIDER (F.H.).- AP catalyst processes make aromatics at low temperatures. Oil & Gas Journal, 29 nov. 1979, vol. 69, n° 48, p. 62-69.

PENNY (S.J.), CRAIG (R.G.), SHAH (V.R.).- Production flexibility for BTX can maximize profits. Oil & Gas Journal, 7 mai 1984, vol. 82, n° 19, p. 159-163.

Chapitre V
L'ACETYLENE

GLADISH (H.).- How Hüls makes acetylene by D.C. Arc. Hydrocarbon Processing, Pet. Refiner, mars 1962, vol. 41, n° 3, p. 161.

MILLER (S.A.).- Acetylene. Its properties, manufacture and uses, vol. 1. Ernest Benn Ltd., Londres, 1965.

TETBOTH (J.A.).- Acetylene from hydrocarbons. IP Review, oct. 1967.

MUKAI (O.).- Manufacture of acetylene by alternating arc. Chem. Economy & Engng. Review, mai 1973, vol. 5, n° 5, n° 61, p. 41-45.

BABCOCK (J.A.).- Design Engineering of an arc acetylene plant. Chem. Engng. Progress, mars 1975, vol. 71, n° 3, p. 90-94.

BLAVIER (G.), LEFEBVRE (G.).- L'avenir de l'acétylène. Revue de l'I.F.P., janv.-fév. 1976, vol. XXXI, n° 1, p. 149-172.

STORK (K.), HANISIAN (J.), BAC (J.).- Recover acetylene in olefins plants. Hydrocarbon Processing, nov. 1976, vol. 55, n° 11, p. 151-154.

VERDE (L.), RICCARDI (R.), MORENO (S.).- Combine C_2H_2/C_2H_4 for lowercost. Hydrocarbon Processing, janv. 1978, vol. 57, n° 1, p. 159-164.

ISHIKAWA (T.), KEISTER (R.G.).- A petrochemical alternative ACR. Hydrocarbon Processing, déc. 1978, vol. 57, n° 12, p. 109-113.

SOHNS (D.).- Hydrogenation or recovery of acetylene: an economic comparison. Engng. costs & Production Economics, 1980, n° 5, p. 121-128.

WROGG (J.G.), KALEL (M.A.), KIM (C.S.).- Plasma-arc coal chemicals. AICHE, 88th National Meeting, Philadelphie (Pa.), 8-12 juin 1980.

AMOUROUX (J.).- Production d'acétylène à partir d'hydrocarbures lourds dans un réacteur pilote à plasma. Informations Chimie, janv.-fév. 1981, n° 210, p. 137-141.

TEDESCHI (R.J.).- Acetylene-based chemicals from coal and other natural resources. Marcel Dekker Inc., New York, 1982.

MEURER (P.).- The acetylene route to chemicals. International Conference on coal conversion, Pretoria, 16-20 août 1982.

WILMING (H.), PEUCKERT (C.), MULLER (R.).- Acetylene production from coal by the Hüls H_2 plasma process. Synfuels 2nd Worldwide symposium, Bruxelles, 11-13 oct. 1982.

PAPP (R.).- L'évolution des coûts de l'énergie ouvre-t-elle des perspectives nouvelles à l'acétylène dans la chimie ? Pétrole et Techniques, nov. 1983, n° 302, p. 7-19.

Chapitre VI
MONOMERES POUR LA SYNTHESE DES ELASTOMERES

LE BUTADIENE (SYNTHESE)

CRAIG (R.G.), DOELP (L.C.), LOGWINUK (A.K.).- Economics of olefin and diolefin production. World Petrol., avril 1965, vol. 36, n° 4, p. 33-43.

NEWMAN (F.C.).- Process for butadiene. Manufacture by catalytic oxydehydrogenation of butenes. Symposium on Novel Processes and Technologies of the European and Japanese Chemical Industry. ACS, 158th National Meeting, New York, 7-12 sept. 1969.

COLLINSWOOD (P.).- World-wide developments in olefin supplies. Institute of Canada/ ACS, Joint Conference, Toronto, 24-29 mai 1970.

DOELP (L.C.), FORSTER (H.A.), FRIEDMAN (L.), PERVIER (J.W.).- Catalytic dehydrogenation of propane by the Houdry process. ACS, 161st National Meeting, Los Angeles (Calif.), mars 1971.

HUSEN (P.C.), DEEL (K.R.), PETERS (W.D.).- Phillips' butadiene process is success. Oil & Gas Journal, 2 août 1971, vol. 69, n° 31, p. 60-61.

HUTSON (T.), SKINNER (R.D.), LOGAN (R.S.).- Phillips' new butadiene process. Hydrocarbon Processing, juin 1974, vol. 53, n° 6, p. 133-135.

MARSHALL WELCH (L.), CROCE (L.J.), CHRISTMANN (H.F.).- Butadiene via oxidative dehydrogenation. Hydrocarbon Processing, nov. 1978, vol. 57, n° 11, p. 131-136.

CRAIG (R.G.), DUFALLO (J.M.).- The catadiene process. Chem. Engng. Progress, fév. 1979, vol. 75, n° 2, p. 62-65.

GUSSOW (S.), SPENCE (D.C.), WHITE (E.A.).- Dehydrogenation links LPG to more octanes. Oil & Gas Journal, 8 déc. 1980, vol. 78, n° 49, p. 96-101.

VORA (B.V.), IMAI (T.).- C_2/C_5 dehydrogenation updated. Hydrocarbon Processing, avril 1982, vol. 61, n° 4, p. 171-174.

BRINKMEYER (F.M.), ROHR (D.F.), OLBRICH (M.E.), DREHMAN (L.E.).- Process boats 95% selectivity for LPG. Oil & Gas Journal, 28 mars 1983, vol. 81, n° 13, p. 75-78.

L'ISOPRENE (SYNTHESE)

DIGIACOMO (A.A.), MAERKER (J.P.), SCHALL (J.W.).- Isoprene by dehydrogenation. Chem. Engng. Progr., mai 1961, vol. 6, n° 5, p. 41-45.

MORRISSON (J.).- Italian isoprene process competes with butadiene. Oil & Gas Journal International, oct. 1967, vol. 7, n° 10, p. 56-57.

Naphtha cracker holds key to isoprene processes.- European Chem. News, 9 oct. 1970, p. 36.

HALL (D.W.), DORMISH (F.L.), HURLEY Jr. (E.).- New synthesis of isoprene based on formaldehyde and isobutylene. Industrial & Engng. Chemistry, Product Research & Developt., 1970, vol. 9, n° 2, p. 234-242.

MITSUTANI (A.), KUMANO (S.).- Recent Development in isoprene manufacturing processes in Japan. Chem. Economy & Engng. Review, fév. 1971, vol. 3, n° 2, n° 34, p. 35-40.

FOWLER (R.), BARKER (D.).- Isoprene monomer production. The London and South Eastern Branch of the Institution of Chemical Engineers. Southampton College of Technology, 21 janv. 1971.

Alternatives via for growing isoprene needs.- Oil & Gas Journal, 15 mars 1971, vol. 69, n° 11, p. 80-85.

FOWLER (R.), BARKER (D.).- Isoprene monomer production. The Chemical Engineer, sept. 1971, p. 322-327.

MORRISON (J.).- Bayer has promising new route to isoprene. Oil & Gas Journal International, oct. 1971, vol. 11, n° 10, p. 35-37.

REIS (T.).- Isoprene production. Chem. & Process Engng., mars 1972, vol. 53, n° 3, p. 66-72.

TAKAGI (K.).- Single-step synthesis of isoprene. Petroleum & Petrochemical International, nov. 1972, vol. 12, n° 11, p. 62-66.

HEATH (A.).- High purity isoprene from acetone/acetylene. Chem. Engng., 1er oct. 1973, vol. 80, n° 22, p. 48-49.

NAITO (K.), OGINO (K.).- Japan has one-step isoprene process from isobutene and formaldehyde. Petroleum & Petrochemical International, nov. 1973, vol. 13, n° 11, p. 44-51.

PETERSON (H.J.), TURNER (J.O.).- Better route to isoprene. Hydrocarbon Processing, juil. 1974, vol. 53, n° 7, p. 121-122.

CRANFIELD (J.).- Italian isoprene process gives high purity and yield. Petroleum International, oct. 1974, vol. 14, nº 10, p. 16-17.

HELLIN (M.), DAVIDSON (M.).- La synthèse de l'isoprène par la voie isobutène-formol. Informations Chimie, oct. 1980, nº 206, p. 168-184.

LE STYRENE

GROTE (H.W.), GERALD (C.F.).- Alkylating aromatic hydrocarbons. Chem. Engng. Progress, janv. 1960, vol. 56, nº 1, p. 60-63.

CONSER (R.E.).- Ethylbenzene by the Alkar process. European Chem. News supplt., 30 sept. 1966, p. 29-31.

MILLER (S.A.), DONALDSON (J.W.).- Styrene Manufacture. Chem. & Process. Engng., déc. 1967, vol. 48, nº 12, p. 37-47.

FRANCK (J.C.), GEYER (G.R.), KEHDE (H.).- Styrene-ethylbenzene separation with sieve trays. Chem. Engng. Progress, fév. 1969, vol. 65, nº 2, p. 79-86.

SATO (M.).- Extract styrene from pyrolysis gasoline. Hydrocarbon Processing, mai 1973, vol. 52, nº 5, p. 141-144.

MORIMOTO (H.), TATSUMI (M.).- The Stex process extraction of styrene from pyrolysis gasoline. Bulletin of the Japan Petroleum Institute, mai 1974, vol. 16, nº 1, p. 38-42.

Adsorption takes on new jobs.- Chemical Week, 1er oct. 1975, vol. 117, nº 14, p. 23.

Mac FARLANE (A.C.).- Ethylbenzene process proves out. Oil & Gas Journal, 9 fév. 1976, vol. 74, nº 6, p. 99-102.

DWYER (F.G.), LEWIS (P.J.), SCHNEIDER (F.H.).- Nouveau procédé pour l'éthylbenzène. Informations Chimie, Spécial mai 1976, nº 155, p. 141-145.

LEWIS (P.J.), DWYER (F.G.).- Ethylbenzene unit operates well on dilute ethylene. Oil & Gas Journal, 26 sept. 1977, vol. 75, nº 39, p. 55-58.

BURNS (M.D.), COX (R.P.).- Fabrication du styrène. Procédé Monsanto et CE-Lummus. Informations Chimie, Spécial juin 1977, nº 167, p. 223-227.

Better path to ethylbenzene.- Chem. Engng., 5 déc. 1977, vol. 84, nº 26, p. 120-121.

INNES (R.A.), SWIFT (H.E.).- Toluene to styrene, a difficult goal. Chemtech., avril 1981, p. 244-248.

WETT (T.).- Monsanto/Lummus styrene process is efficient. Oil & Gas Journal, 20 juil. 1981, vol. 79, nº 29, p. 76-80.

KAEDING (W.W.), BREWSTER YOUNG (L.), PRAPAS (A.G.).- Para-methylstyrene. Chemtech., sept. 1982, p. 556-562.

INDEX

A

D

E

F

X

Imprimé à
l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE
B.P. 311
92506 RUEIL MALMAISON CEDEX
FRANCE

Dépôt légal :
1er trimestre 1985

Achevé d'imprimer en mars 1985
N° d'ordre éditeur : 703